

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования**

**«Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСиС»**

**НОВОТРОИЦКИЙ ФИЛИАЛ**

**Кафедра металлургических технологий  
и оборудования**

**Шаповалов А.Н.**

**ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

Новотроицк – 2015

УДК 669.18  
ББК 34.327  
Ш 24

**Рецензенты:**

*Профессор кафедры металлургии стали и ферросплавов,  
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСиС», доктор технических наук, профессор Явойский А.В.*

*Директор института металлургии, машиностроения и материалобработки,  
заведующий кафедрой металлургия черных металлов,  
ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им.  
Г.И. Носова», доктор технических наук, профессор Бигеев В.А.*

Шаповалов А.Н. Теория и технология производства стали: Учебное пособие. – Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2015. – 176 с.

Учебное пособие раскрывает основное содержание дисциплин «Теория и технология производства стали», «Основы сталеплавильного производства» и предназначено для самостоятельного изучения студентами направления подготовки 22.03.02 «Металлургия» общих закономерностей сталеплавильных процессов, конструкции, технологии и показателей выплавки стали конвертерным и мартеновским способами, а также освоения методов ковшевой обработки стали. По каждому рассмотренному в пособии разделу изложены основные теоретические положения и представлены вопросы для контроля знаний, что облегчает усвоение теоретических знаний и помогает подготовке к мероприятиям по текущему контролю и промежуточной аттестации.

Материал учебного пособия подготовлен на основе трудов ведущих специалистов в области технологии сталеплавильных процессов. Пособие составлено в соответствии с требованиями ФГОС ВО подготовки бакалавров направления 22.03.02 «Металлургия».

*Рекомендовано Методическим советом НФ НИТУ «МИСиС»*

© Новотроицкий филиал  
ФГАОУ ВПО «Национальный  
исследовательский технологический  
университет «МИСиС», 2015

## Содержание

Введение .....	5
Глава 1 Основы сталеплавильного производства .....	7
1 Продукты сталеплавильного производства .....	7
1.1 Свойства и классификация сталей .....	7
1.2 Сталеплавильные шлаки .....	10
2 Основные реакции сталеплавильных процессов .....	21
2.1 Термодинамика и кинетика сталеплавильных процессов .....	21
2.2 Окисление углерода .....	26
2.3 Окисление и восстановление кремния .....	36
2.4 Окисление и восстановление марганца .....	38
2.5 Окисление и восстановление фосфора .....	42
2.6 Поведение серы в сталеплавильных процессах .....	47
3 Шихтовые материалы для выплавки стали .....	54
3.1 Металлошихта .....	54
3.2 Флюсы, окислители и топливо .....	57
4 Контрольные вопросы для самопроверки .....	60
Глава 2 Технологические основы выплавки стали .....	62
1 Конвертерное производство стали .....	62
1.1 Сущность конвертерного производства стали .....	62
1.2 Устройство кислородного конвертера с верхней продувкой .....	66
1.3 Технология кислородно-конвертерной плавки .....	71
1.4 Дутьевой режим плавки .....	74
1.5 Закономерности окислительного рафинирования и шлакообразования .....	79
1.6 Материальный и тепловой балансы конвертерной плавки .....	83
1.7 Конвертерные процессы с донной продувкой кислородом .....	90
1.8 Конвертерные процессы с комбинированной продувкой .....	96
2 Выплавка стали в мартеновских печах .....	98
2.1 Принцип и схема работы мартеновской печи .....	98
2.2 Назначение и устройство отдельных элементов мартеновской печи .....	101
2.3 Основные особенности и разновидности мартеновского процесса .....	106
2.4 Технология мартеновской плавки .....	109
2.5 Тепловая работа и отопление мартеновских печей .....	118
2.6 Закономерности окислительного рафинирования и шлакообразования в мартеновском процессе .....	120
2.7 Материальный и тепловой балансы. Перспективы мартеновского процесса .....	126
3 Производство стали в двухванных сталеплавильных агрегатах .....	130
3.1 Сущность работы двухванных сталеплавильных агрегатов .....	130
3.1 Устройство и принцип работы двухванного сталеплавильного агрегата .....	131
3.2 Технология плавки стали в двухванных сталеплавильных агрегатах при последовательном режиме работы .....	133
3.3 Показатели работы ДСА, разновидности технологических режимов плавки и перспективы двухванных печей .....	136

4 Контрольные вопросы для самопроверки .....	138
Глава 3 Ковшевая обработка стали .....	141
1 Раскисление и дегазация стали .....	142
1.1 Кислород в стали. Раскисление стали .....	142
1.2 Водород в стали .....	148
1.3 Азот в стали .....	150
1.4 Неметаллические включения в стали и их модифицирование .....	153
2 Легирование стали .....	157
3 Продувка металла инертными газами .....	158
4 Вакуумная обработка стали .....	160
4.1 Сущность вакуумной обработки стали .....	160
4.2 Способы вакуумной обработки стали .....	161
5 Обработка в ковше синтетическими шлаками и шлакообразующими смесями	166
6 Вдувание в металл порошкообразных материалов .....	168
6.1 Десульфурация металла при продувке порошками .....	168
6.2 Раскисление и микролегирование при продувке порошками .....	170
6.3 Науглероживание металла при продувке порошками .....	170
6.4 Дефосфорация металла при продувке порошками .....	171
7 Комплексная обработка стали в ковше .....	171
8 Контрольные вопросы для самопроверки .....	173
Библиографический список .....	175

## Введение

Сплавы на основе железа (чугуны и стали) являются основой современной техники и технологии, составляя более 90 % от общего объема мировой металлургической продукции. Это обусловлено значительной распространенностью железа в земной коре, разнообразием свойств, технологичностью производства и обработки сплавов на основе железа, а также возможностью их использования в сочетании с новыми химическими материалами.

Основной примесью сплавов на основе железа, оказывающей определяющее влияние на их свойства, является углерод. По содержанию углерода железоуглеродистые сплавы подразделяются на чугуны и стали, которые принято называть черными металлами. Причем доля стали в общем объеме потребления черных металлов составляет более 90 %, то есть сталь является основным конструкционным материалом для создания современной техники. Это связано с тем, что, в отличие от чугуна, сталь обладает высокой пластичностью, способностью коваться и прокатываться.

Сталь (от нем. Stahl) – это сплав железа с углеродом (и другими примесями), содержание которого, в соответствии с диаграммой состояния Fe-C, не превышает 2,14 % (указанная граница относится только к двойным железоуглеродистым сплавам, фактически содержание углерода в сталях различных марок не превышает 2 %).

Более 95 % стали получают двухступенчатым способом (начиная с XIII в н.э.) – сначала из железной руды производят чугун в доменных печах, а затем из чугуна производят сталь на этапе сталеплавильного передела. В состав металлошихты для производства стали, кроме чугуна, входит металлолом и различные металлодобавки. Поэтому сталеплавильным производством обычно называют процесс получения стали из чугуна и стального лома в сталеплавильных агрегатах металлургических заводов.

В настоящее время мировое производство стали превышает 1,5 млрд. т в год, из которых на Россию приходится до 60 млн.т. Основными способами производства являются кислородно-конвертерный (более 60 %), электросталеплавильный (более 30 %) и мартеновский (до 10 % в России и ~ 1 % в мире). Примерно 2-3 % стали производят в электропечах с использованием материалов, полученных на установках прямого восстановления.

По своей сущности выплавка стали представляет из себя сложный комплекс физико-химических и тепловых процессов, проводимых в сталеплавильных агрегатах в определенной последовательности. Конечной целью плавки стали является получение жидкого металла с заданным химическим составом (марки) и температурой при минимальных издержках производства.

Поэтому основными задачами, решаемыми при освоении дисциплин «Теория и технология производства стали» и «Основы сталеплавильного производства», предусмотренных учебным планом подготовки бакалавров по направлению 22.03.02 «Металлургия», являются:

- изучение закономерностей протекания основных реакций сталеплавильного производства;
- изучение конструкции, технологии и показателей выплавки стали в различных сталеплавильных агрегатах;

– овладение методами расчета материального и теплового балансов различных сталеплавильных процессов с целью определения их технико-экономических показателей.

Для успешного освоения материала дисциплин необходима предварительная подготовка по химии, физике, термодинамике и кинетике металлургических процессов и другим дисциплинам.

Материал учебного пособия представлен по основным темам в соответствии с программой дисциплин «Теория и технология производства стали» и «Основы сталеплавильного производства»:

- теория сталеплавильного производства;
- технология выплавки стали конвертерным и мартеновским способами;
- ковшевая обработка стали.

Таким образом, в дисциплинах «Теория и технология производства стали» и «Основы сталеплавильного производства» предполагается изучение общих закономерностей процессов, протекающих при выплавке стали, изучение конструкции, технологии и показателей выплавки стали конвертерным и мартеновским способами, а также освоение способов ковшевой обработки стали. Изучению электросталеплавильных процессов посвящена отдельная дисциплина, входящая в учебный план подготовки бакалавров направления 22.03.02 «Металлургия».

По каждой теме дисциплин «Теория и технология производства стали» и «Основы сталеплавильного производства» в краткой форме изложены основные теоретические положения и представлены вопросы для контроля знаний. Таким образом, учебное пособие облегчает усвоение теоретических знаний на лекционных и практических занятиях, способствует пониманию сущности сталеплавильных процессов и помогает подготовке к мероприятиям по текущему и промежуточному контролю.

По результатам освоения дисциплин «Теория и технология производства стали» и «Основы сталеплавильного производства» студент должен обладать общекультурными, общепрофессиональными, профессиональными и профессионально-прикладными компетенциями, предусмотренными учебным планом подготовки бакалавров направления 22.03.02 «Металлургия» по данным дисциплинам.

Усвоение учебных материалов по дисциплинам «Теория и технология производства стали» и «Основы сталеплавильного производства» является необходимым условием качественного освоения таких специальных дисциплин как «Разливка стали и специальная металлургия», «Теория и технология разливки стали», «Оборудование аглодоменного и сталеплавильного производства», «Проектирование сталеплавильных и доменных цехов», а также написания и защиты выпускной квалификационной работы.

## Глава 1 Основы сталеплавильного производства

Современная схема получения стали состоит из доменного процесса, при котором из железорудных материалов получают чугуны, и сталеплавильного передела, в ходе которого из чугуна и металлического лома производят сталь. Высокое содержание углерода в чугуне, составляющем основу шихты для выплавки стали, определяет окислительный характер сталеплавильных процессов, в ходе которых сталь получают путем окисления примесей чугуна (и других шихтовых материалов) за счет использования различных окислителей. После окисления примесей, из металлического сплава удаляют растворенный в нем кислород, вводят легирующие элементы и получают сталь заданного химического состава.

### 1 Продукты сталеплавильного производства

Продуктами любого сталеплавильного процесса являются жидкие металл и шлак, а также отходящие газы и пыль. При этом, ход и показатели выплавки стали определяются, в первую очередь, в результате взаимодействия жидкого металла и шлака.

#### 1.1 Свойства и классификация сталей

Жидкая сталь, получаемая в результате сталеплавильного процесса, представляет собой сплав железа с различными элементами-примесями при некоторой температуре перегрева (над температурой плавления), обеспечивающей последующую разливку и получение качественной заготовки (слитка). Сочетания примесей многообразны, поэтому свойства жидкой стали изменяются в широких пределах. Для технологии выплавки стали определяющее значение имеют такие свойства как температура плавления, плотность, вязкость и поверхностное натяжение.

**Температура плавления** стали оказывает непосредственное влияние на энергоёмкость и продолжительность плавки, поскольку определяет требуемую температуру металла на выпуске из сталеплавильного агрегата

$$t_{\text{м}} = t_{\text{пл}} + t_{\text{пер}},$$

где  $t_{\text{пл}}$  – температура плавления (ликвидус), определяемая химическим составом металла (в основном, содержанием углерода), °С;

$t_{\text{пер}}$  – величина перегрева металла, учитывающая потери тепла от момента выпуска металла до окончания разливки, °С.

Температура плавления сталей различного состава обычно находится в диапазоне 1400-1530 °С, а величина перегрева может изменяться от 70 до 150 °С в зависимости от технологии ковшевой обработки стали и разливки.

**Плотность** жидкой стали не оказывает непосредственного влияния на ход сталеплавильного процесса, а учитывается только при проектировании сталеплавиль-

ных агрегатов требуемой вместимости, поскольку определяет удельный объем, занимаемый металлом.

Плотность стали зависит от ее химического состава и температуры. Для большинства марок сталей плотность при температуре плавления находится в интервале  $6,90 \pm 0,2 \text{ т/м}^3$  и при дальнейшем повышении температуры она линейно уменьшается.

**Вязкость** жидкой стали (любой другой жидкости) характеризует величину сил внутреннего трения препятствующих относительному перемещению ее частиц при движении (течении жидкости).

Количественной характеристикой вязкости является коэффициент динамической вязкости  $\eta$  (размерность  $\text{Н} \cdot \text{с/м}^2$  или паскаль-секунда  $\text{Па} \cdot \text{с}$ , или пуаз, равный  $0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$ ). Величина, обратная вязкости, называется текучестью.

Применительно к сталеплавильным процессам, величина вязкости стали влияет на скорость диффузии примесей, а также скорость всплывания неметаллических включений, то есть оказывает непосредственное воздействие на ход и результаты сталеплавильного производства.

Для большинства марок сталей при температуре сталеплавильных процессов (в пределах  $1550\text{-}1650 \text{ }^\circ\text{C}$ ) вязкость находится в интервале  $0,0045\text{-}0,0085 \text{ Па} \cdot \text{с}$  (динамическая вязкость), экспоненциально повышаясь с уменьшением температуры. Кроме температуры на вязкость оказывает влияние химический состав стали и, особенно, неметаллические включения, заметно увеличивающие вязкость. Роль вязкости, замедляющей массоперенос в стали, в наибольшей степени проявляется на стадии рафинирования металла от неметаллических включений, а также оказывает существенное влияние на скорость окислительного рафинирования в подовых процессах.

**Поверхностное натяжение** ( $\sigma$ ) вещества характеризует затраты энергии (работу) на образование единицы поверхности раздела и имеет размерность  $\text{Дж/м}^2$ . Поскольку большинство сталеплавильных процессов относятся к гетерогенным (протекающим с участием нескольких фаз), то величина поверхностного натяжения металла оказывает влияние на их результаты. Так, например, высокое поверхностное натяжение препятствует образованию в объеме металла новой фазы (газа). Это является основной причиной преимущественного протекания реакции окисления углерода на границах раздела фаз: металл – газ (в реакционной зоне), металл – шлак (подшлаковое кипение), металл – футеровка (подовое кипение).

Поверхностное натяжение жидкого железа при температуре  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  по разным данным составляет  $1800\text{-}1860 \text{ МДж/м}^2$ . Растворение в железе других компонентов обычно вызывает понижение поверхностного натяжения.

**Потребительские свойства** стали (в изделии) формируются в процессе кристаллизации и последующей термомеханической обработки. При этом, заданное сочетание потребительских свойств определяется как химическим составом жидкой стали, так и технологией производства. Учитывая разнообразие требуемых свойств, существует большое количество марок сталей, классифицируемых по разным признакам.

**Классификация сталей** производится по способу производства, назначению, качеству, химическому составу, степени раскисленности (по поведению в процессе затвердевания) и др.

**1. По способу производства** стали классифицируют по типу агрегата (например, конвертерная, мартеновская, электросталь и т. д.), указывая, при необходимости, особенности технологии производства (например, основная или кислая мартеновская, обработанная вакуумом и т. п.).

**2. По назначению** стали подразделяют на следующие основные группы сталей, отличающиеся по химическому составу и свойствам:

- *конструкционные* – применяются для изготовления деталей машин, механизмов и металлоконструкций;
- *инструментальные* – применяются для изготовления различных инструментов, валков прокатных станков, деталей кузнечного и штамповочного оборудования;
- *специальные* – стали с особыми свойствами: трубные, нержавеющие, электротехнические, подшипниковые, топочные и котельные, для железнодорожного транспорта, рессорно-пружинные, с особыми магнитными свойствами и др.

**3. По качеству** стали обычно классифицируют в зависимости от содержания в них серы и фосфора, выделяя при этом следующие группы:

- *стали обыкновенного качества*, содержание серы и фосфора, в которых не должно превышать 0,040-0,060 %;
- *качественные стали* с содержанием серы и фосфора не более 0,030-0,040 %;
- *высококачественные стали* – не более 0,020-0,030 % серы и фосфора;
- *особовысококачественные*, содержание серы и фосфора, в которых ограничивается уровнями в 0,005-0,010 % и менее (в зависимости от индивидуальных требований).

**4. По химическому составу** стали подразделяют на:

- *углеродистые* – стали, в которых единственной легирующей примесью, определяющей механические свойства металла, является углерод. В зависимости от содержания в них углерода эти стали делят на *низкоуглеродистые* (менее 0,25 % С); *среднеуглеродистые* (0,25-0,60 % С) и *высокоуглеродистые* (более 0,6 % С).
- *легированные* – свойства, которых, определяются, помимо углерода, сочетанием других легирующих компонентов. В зависимости от количества легирующих компонентов, легированные стали подразделяют на *низколегированные (углеродистые)* с суммарным содержанием легирующих (помимо углерода) до 2,5-3,0 %; *среднелегированные* – содержащие от 3 до 10 % легирующих элементов; *высоколегированные, содержащие более 10 % легирующих примесей*.

**5. По степени раскисленности**, характеризующей полноту удаления из металла растворенного в нем кислорода, стали подразделяют на три вида:

- *кипящие* – с максимальным содержанием растворенного кислорода в стали, при затвердевании которой, вследствие снижения растворимости кислорода, происходит активное газовыделение (в результате протекания реакции  $[O] + [C] = \{CO\}$ ), что создает впечатление «кипения» металла;
- *спокойные* – содержание кислорода в которых не превышает его растворимость в твердом металле, в результате чего затвердевание стали происходит без газовыделения, то есть «спокойно»;

– *полуспокойные* – занимают промежуточное положение между спокойной и кипящей сталями, как по степени раскисленности, так и по интенсивности газовой выделению в процессе кристаллизации.

Каждый из перечисленных видов классификации стали характеризует потребительские свойства металла и отражается в маркировке, которая производится в соответствии с действующими, для каждой группы марок сталей, стандартами.

## 1.2 Сталеплавильные шлаки

Шлак – расплав оксидов, покрывающий поверхность жидкого металла при металлургических процессах (от нем. Schlacke, являющегося производным от schlagen – «ковать» – в первоначальном смысле под термином шлак понимались «отходы, отлетающие при ковке металла»).

Шлак является неизбежным побочным продуктом производства стали в открытых агрегатах. Его образование обусловлено следующими процессами, сопровождающими плавку:

- обязательным окислением элементов металлической части шихты во время плавки;
- неизбежным разрушением футеровки сталеплавильного агрегата под воздействием оксидов шлаковой фазы в условиях высоких температур ;
- использованием специальных неметаллических материалов (флюсов, твердых окислителей, разжижителей);
- попаданием в сталеплавильную ванну оксидов в виде загрязнений (с металлическим ломом) или миксерного (доменного) шлака (с чугуном).

### 1.2.1 Источники образования шлака и его влияние на ход и результаты сталеплавильного процесса

Основными источниками образования шлака при выплавке стали являются:

- 1) оксиды, образующиеся в результате окисления компонентов шихты: чугуна и лома (Fe, Si, Mn, P и др) – FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и др.;
- 2) продукты разрушения футеровки агрегата: CaO, MgO при разрушении основной футеровки (доломит, магнезит); SiO<sub>2</sub> при разрушении кислой футеровки (динас);
- 3) загрязнения, вносимые металлическим ломом (песок, глина): SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- 4) ржавчина, покрывающая заваливаемый в сталеплавильные агрегаты лом (особенно легковесный), основными компонентами которой являются: FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>;
- 5) миксерный (доменный) шлак, попадающий в сталеплавильный агрегат с жидким чугуном, состоящий в основном из CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.;
- 6) добавочные материалы (флюсы и разжижители), такие как известняк, известь, боксит, плавиковый шпат и т.п., вносящие в шлак CaCO<sub>3</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> и др.;

7) твердые окислители (агломерат, окатыши, железная и марганцевая руды), с которыми в шлак попадают такие соединения, как CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO и др.

Учитывая неизбежность образования шлака и его участие практически во всех сталеплавильных процессах, количество и поведение шлака в ходе плавки оказывают решающее влияние на процесс плавки и качество металла. Поэтому одной из основных задач при выплавке стали является такое регулирование шлаковым режимом плавки (количество и свойства шлака), при котором обеспечивается получение стали требуемого качества при максимальной производительности агрегата и минимальном износе футеровки. Достижение этой комплексной цели осложняется сложным строением шлака, компоненты которого имеют различные свойства. Последнее предопределяет разнонаправленное влияние шлака на результаты сталеплавильных процессов, указанных ниже.

Положительное влияние (роль)	Отрицательное влияние (роль)
<b>в процессе выплавки</b>	
1. Поглощение вредных примесей из металла: фосфора ( <i>дефосфорация</i> ) и серы ( <i>десульфурация</i> ). 2. Защита металла от поступающих из атмосферы печи газов (азот и водород). 3. Передача кислорода и тепла из печной атмосферы к жидкому металлу - проявляется для подовых процессов (мартеновский).	1. Разрушение футеровки сталеплавильного агрегата в результате химического воздействия. 2. Потери (угар) полезных примесей (Si, Mn и др.) в процессе окислительного рафинирования. 3. Потери железа в виде оксидов и корочек, содержащихся в шлаке.
<b>в сталеразливочном ковше</b>	
1. Защита металла от воздействия кислорода и азота атмосферы.* 2. Ассимиляция* (поглощение) всплывающих неметаллических включений. 3. Снижение тепловых потерь от «зеркала» металла.	1. Угар элементов-раскислителей и легирующих при проведении раскисления-легирования. 2. Разрушение футеровки сталеразливочного ковша в районе «шлакового пояса». 3. Обратный переход фосфора и серы из шлака в металл.
Примечание: Ассимиляция (от лат. assimilatio – слияние, усвоение, поглощение). В металлургии употребляется для описания процесса «слияния» неметаллических включений со шлаком, а также растворения (усвоения) шлакообразующих (извести и др.) в объеме шлака.	

Указанные положительные и отрицательные действия шлаков на ход и результаты плавки в той или иной степени проявляются в любых сталеплавильных процессах. Поэтому шлаковый режим, определяемый количеством, составом и свойствами шлака, оказывает большое влияние на качество готовой стали, стойкость футеровки и производительность сталеплавильного агрегата. Установление оптимального шлакового режима плавки сводится к обеспечению возможно большего проявления положительной их роли и меньшего – отрицательной. Это достигается корректировкой шлакового режима по ходу плавки:

- химического состав и свойств шлака за счет использования шлакообразующих – известняка, извести, плавикового шпата, боксита и др.;
- количества шлака за счет проведения операций по скачиванию и обновлению шлака.

## 1.2.2 Состав и химические свойства шлаков

Химический состав шлака во многом определяет его свойства, поэтому оказывает существенное влияние на результаты сталеплавильных процессов. Реальный сталеплавильный шлак представляет собой многокомпонентный расплав, имеющий ионное строение. Однако в практике сталеварения обычно используют формальное представление шлака как многокомпонентного расплава оксидов различных металлов (молекулярное строение) и их соединений. По свойствам наиболее часто встречающиеся в сталеплавильных шлаках оксиды подразделяются на кислотные ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5$  и др.), основные ( $\text{CaO}$ ;  $\text{MgO}$ ;  $\text{FeO}$ ;  $\text{MnO}$  и др.) и амфотерные ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{V}_2\text{O}_3$  и др.). Сера в шлаке преимущественно находится в виде сульфидов кальция ( $\text{CaS}$ ) и частично в виде  $\text{FeS}$  и  $\text{MnS}$ . Именно в таком молекулярном виде информация о составе шлака поступает после проведения химического анализа.

Шлак, в котором преобладают основные оксиды ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ), называют **основным**, а если в составе преобладают кислотные оксиды ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) – **кислым**. В сталеплавильном производстве работают со шлаками обеих групп: кислыми (45—60%  $\text{SiO}_2$ , 35-45% ( $\text{FeO} + \text{MnO}$ )) и основными (35-60 % ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ), 10-25%  $\text{FeO}$ , 15-30%  $\text{SiO}_2$ , 5-20%  $\text{MnO}$ ), однако доминирующую роль имеют сталеплавильные процессы с основными шлаками, способными поглощать вредные примеси (серу и фосфор). Для минимизации разрушающего воздействия шлака на футеровку сталеплавильного агрегата, характер огнеупорных материалов, из которых сделана сталеплавильная ванна (часть рабочего пространства сталеплавильного агрегата, в котором протекают процессы выплавки стали), должен соответствовать характеру процесса (характеру шлака). То есть, при работе под основными шлаками, футеровку сталеплавильного агрегата выполняют на основе доломита (материал на основе  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) и магнезита (материал на основе  $\text{MgCO}_3$ ), а процесс называют основным; при работе под кислым шлаком футеровку выполняют из динаса, а процесс называют кислым.

К химическим свойствам шлака (контролируемым в процессе плавки), оказывающим решающее влияние на результаты сталеплавильных процессов, относятся показатели, характеризующие соотношение основных и кислых оксидов (основность шлака или обратная ей характеристика, называемая кислотностью), окислительная способность шлака, а также растворимость газов в шлаке.

Учитывая, что основной функцией шлака является поглощение вредных примесей из металла, выполнение которой определяется концентрацией основных оксидов в шлаке, то в качестве главного свойства шлака, характеризующего его фосфоро- и серопоглотительную способность, используется основность.

**1) Основность шлака (В)** – показатель, характеризующий избыток основных оксидов над кислыми, определяет способность шлака поглощать из металла серу и фосфор, и применяется только для описания свойств основных шлаков.

Существует множество показателей характеризующих основность шлака, но в реальных сталеплавильных процессах под основностью шлака понимают отношение массовых концентраций ( $\text{CaO}$ )/( $\text{SiO}_2$ ) или в случае высоких концентраций фосфора

$$\frac{(\text{CaO})}{(\text{SiO}_2) + (\text{P}_2\text{O}_5)}$$

По величине показателя основности сталеплавильные шлаки условно подразделяют на:

- низкоосновные, в которых отношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1,5$ ;
- шлаки средней основности, для которых  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5-2,5$ ;
- высокоосновные шлаки, для которых  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 2,5$ .

Для характеристики состава и свойств кислых шлаков служит отношение  $(\text{SiO}_2)/(\text{FeO} + \text{MnO})$  или  $(\text{SiO}_2)/(\text{FeO} + \text{MnO} + \text{CaO})$ , которое называют **кислотностью шлака**.

**2) Окислительная способность шлака** – это его способность оказывать окислительное воздействие на металлическую фазу в результате передачи в нее кислорода. Передача кислорода из шлака в металл возможна при условии превышения возможной концентрации кислорода в металле, равновесной со шлаком  $[\text{O}]_{\text{ш}}$  данного состава и при данной температуре, над фактическим содержанием кислорода в металле  $[\text{O}]_{\text{ф}}$ .

Фактическое содержание кислорода в металле  $[\text{O}]_{\text{ф}}$  в период окислительного рафинирования в основном определяется равновесием реакции  $[\text{C}] + [\text{O}] = \{\text{CO}\}$  (зависит от концентрации углерода), а равновесное со шлаком  $[\text{O}]_{\text{ш}}$  – определяется распределением кислорода между металлом и шлаком. Оксиды, способными передавать кислород в металл в условиях сталеплавильных процессов, являются, главным образом, оксиды железа (например, по реакции  $(\text{FeO}) = [\text{O}] + \text{Fe}$ ). При этом, активность перехода кислорода из шлака в металл определяется не только концентрацией оксидов железа, но и температурой, а также составом шлака.

Практика сталеплавильных процессов показывает, что окислительная способность шлака возрастает:

- при повышении содержания в шлаке оксидов железа ( $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ );
- с увеличением концентрации в металле углерода (в результате протекания реакции  $[\text{C}] + [\text{O}] = \{\text{CO}\}$  снижается фактическое содержание кислорода в металле);
- по мере снижения основности шлака до 1,7-1,9 (когда весь  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  связаны в прочные двухкальциевые силикаты и количество ферритов кальция и силикатов железа минимально, а активность оксидов железа максимальна).

Шлак, для которого соблюдается условие  $[\text{O}]_{\text{ш}} > [\text{O}]_{\text{ф}}$ , называется окислительным. При выполнении обратного условия  $[\text{O}]_{\text{ш}} < [\text{O}]_{\text{ф}}$  шлак называется *раскислительным* или *восстановительным*, поскольку такой шлак обеспечивает поглощение кислорода из металла. При условии  $[\text{O}]_{\text{ш}} = [\text{O}]_{\text{ф}}$  шлак называется *нейтральным*.

В качестве меры окисленности шлака в производственных условиях обычно принимают содержание в шлаке  $\text{FeO}$ , или суммарное содержание оксидов  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , или содержание в шлаке железа. По уровню содержания  $\text{FeO}$ , сталеплавильные шлаки подразделяются на:

- восстановительные – при содержании в них  $\text{FeO}$  не более 1%;
- окислительные – при содержании  $\text{FeO}$  более 5%.

**3) Растворимость газов в шлаке** – способность сталеплавильных шлаков растворять газы (азот и водород).

Растворимость газов в шлаке является нежелательным свойством, поскольку ухудшает защитные возможности шлака и способствует большему переходу газов в металл из атмосферы (через слой шлака).

**Азот** в сталеплавильных шлаках находится в форме иона ( $N^{3-}$ ). Растворимость азота в основных сталеплавильных шлаках составляет 0,0001-0,0003 %, а в кислых достигает уровня 0,001-0,003 %. При такой незначительной растворимости азота (особенно для основных шлаков), такие шлаки могут успешно защищать металл от насыщения азотом из атмосферы (при их раннем формировании, достаточном количестве и низком поверхностном натяжении, обеспечивающим полное покрытие металла шлаком).

**Водород** в сталеплавильных шлаках находится в форме аниона ( $OH^-$ ). В кислых шлаках содержание водорода по ходу плавки составляет 10-20  $см^3/100$  г шлака (0,0010-0,0020 %). В основных мартеновских и кислородно-конвертерных шлаках водород содержится в количестве 25-45  $см^3/100$  г шлака (0,0025-0,0045 %). Таким образом, защитная функция основных шлаков по отношению к водороду выражена более слабо, чем для кислых шлаков.

### 1.2.3 Физические свойства шлаков

#### 1) Температура плавления шлаков

Температура плавления (конца плавления) шлаков является их основной физической характеристикой, определяющей, при данном температурном уровне процесса, степень перегрева шлака над температурой плавления, которая, в свою очередь, влияет на поведение шлака, его физические свойства (вязкость, электрическую проводимость) и химическую активность (рафинирующее действие на металл, поглощение газов из газовой фазы и т.д.). Температура плавления шлака зависит от его химического состава, однако, как показывают исследования, для обычных окислительных шлаков первостепенное значение имеет изменение содержания  $SiO_2$  (см. рисунок 1).

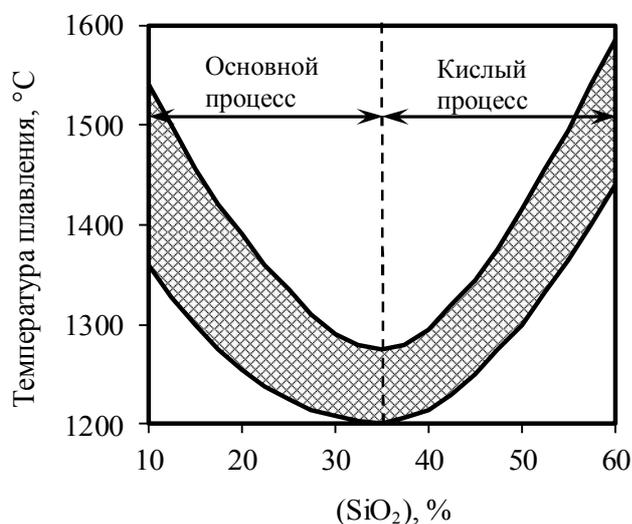


Рисунок 1 – Зависимость температуры плавления сталеплавильных шлаков от содержания в них  $SiO_2$  (по данным П.Н. Перчаткина)

Наиболее легкоплавкие шлаки, имеющие температуру плавления 1200-1300 °С, содержат 30-40 % SiO<sub>2</sub>. Такое содержание SiO<sub>2</sub> обычно наблюдается в начале плавки как в основных, так и в кислых процессах. По ходу плавки в основных процессах содержание SiO<sub>2</sub> снижается, а в кислых – повышается, поэтому температура плавления шлаков по ходу плавки растет.

Таким образом, по ходу плавки вместе с повышением температур ванны увеличивается и температура плавления шлака (на 150-200 °С), а его перегрев (над температурой плавления) и жидкоподвижность сохраняются.

Поскольку фактическая температура ванны в конце плавки (и по ее ходу) строго регламентирована, то добиться хорошей жидкоподвижности шлака возможно только путем уменьшения температуры его плавления при использовании различных добавок. Для уменьшения температуры плавления (и вязкости) основных шлаков обычно используют добавки боксита (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), плавикового шпата (CaF<sub>2</sub>), боя шамотного кирпича (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или песка (SiO<sub>2</sub>); на кислые шлаки подобное воздействие оказывают добавки извести (CaO), доломитизированной извести (CaO, MgO) или магнезита (MgO).

## 2) Вязкость шлаков

Вязкостью называют то внутреннее трение (сопротивление), которое возникает между отдельными слоями жидкости, перемещающимися друг относительно друга. Для сталеплавильных процессов обычно применяется понятие динамической вязкости (далее вязкость), измеряемой в Па·с, и численно равной силе 1 Н, затраченной на перемещение слоя шлака площадью 1 м<sup>2</sup>, относительно другого слоя шлака, расположенного на расстоянии 1 м, со скоростью 1 м/с: 1 Па·с = 1 Н·с/м<sup>2</sup> = 10 Пуаз.

Вязкость шлаков служит важнейшим фактором, определяющим скорость всех диффузионных процессов в сталеплавильной ванне: повышенная вязкость шлака затрудняет тепло- и массоперенос в шлаке, вызывает замедление всех процессов нагрева и рафинирования металла, приводит к излишнему угару раскисляющих и легирующих присадок, уменьшает выход годной стали.

Вязкость шлака зависит от его температуры и состава.

Вязкость **гомогенного** (греч. *homós* — подобный, одинаковый), то есть физически однородного шлака непрерывно снижается с ростом его основности (рисунок 2а). Кислые шлаки, содержащие крупные кислородные анионы (SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>6-</sup>), имеют высокую вязкость, так как перемещение крупных комплексов частиц затруднено. Однако, с ростом основности свыше 2,5 по отношению CaO/SiO<sub>2</sub> в шлаке повышается количество нерастворенных частиц извести, что приводит к гетерогенному состоянию шлака и повышению его вязкости (рисунок 2а).

**Реальные сталеплавильные шлаки** всегда являются в большей или меньшей степени **гетерогенными**, так как в шлак непрерывно поступают твердые частицы из футеровки, а флюсы, вводимые в ванну (особенно тугоплавкие, например CaO), часто продолжают растворяться практически до конца плавки. Кроме того, резко повышают вязкость шлака такие компоненты как MgO (при концентрации более 10-12 %) и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (при концентрации более 5-6 %), поскольку при превышении предельных содержаний обогащают шлак мелкодисперсными частицами.

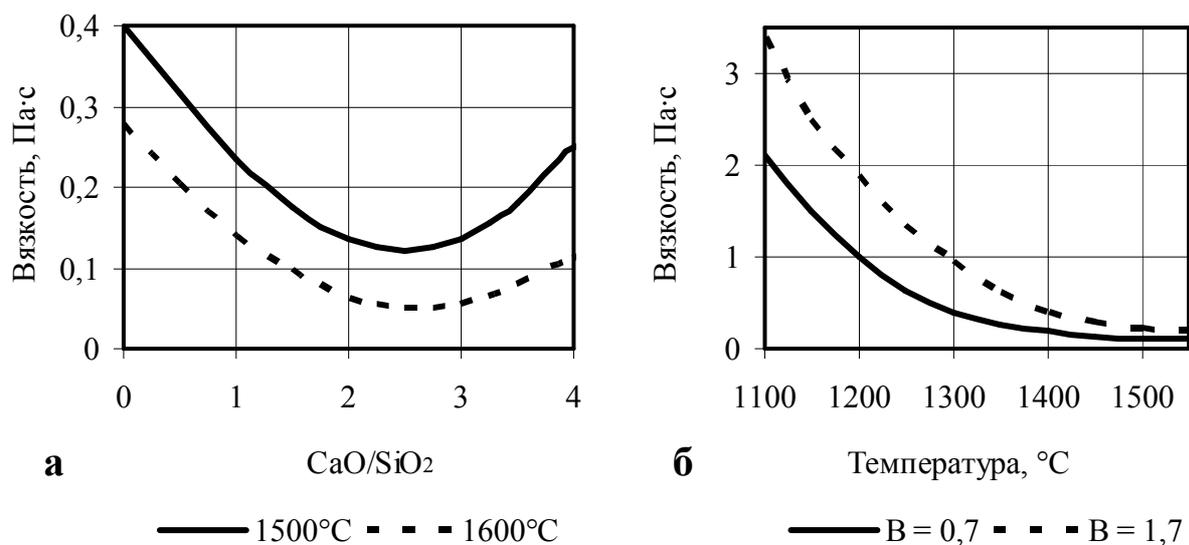


Рисунок 2 – Влияние температуры и основности на вязкость синтетического (а) и мартеновского шлака периода плавления (б)

Зависимость вязкости шлаков периода плавления в основной мартеновской печи от температуры приведена на рисунке 2б, из которого видно, что в области умеренно низких температур начала плавки (вблизи температуры плавления) вязкость шлаков высока и возрастает при увеличении их основности (из-за большого количества не растворившихся твердых частиц оксидов). К моменту расплавления, когда перегрев шлака над температурой плавления превышает 100-150 °С, гомогенные шлаки разного состава имеют практически одинаковую вязкость.

Значения вязкости нормальных шлаков по ходу плавки обычно находятся в пределах 0,1-0,3 Па·с, а вязкость густых шлаков может достигать 0,8-1 Па·с и более (для кислых шлаков, насыщенных SiO<sub>2</sub>).

С повышением температуры вязкость шлаков любого состава экспоненциально снижается (в соответствии с уравнением Аррениуса), причем степень этого влияния определяется составом шлака.

Для уменьшения вязкости основных шлаков используют добавки «разжижителей» (боксит, плавиковый шпат, окалина, руда, шамотный бой), элементы которых способствуют растворению в шлаке твердых частиц оксидов кальция и магния (образуя с ними легкоплавкие соединения), чем увеличивают допустимый верхний предел основности шлака. Так, вязкость основных шлаков существенно снижается при введении 2-5 % CaF<sub>2</sub>, 5-7 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-7 % Na<sub>2</sub>O или K<sub>2</sub>O, а также при увеличении концентрации в шлаке оксидов железа, марганца и фосфора. На кислые шлаки разжижающее действие оказывают добавки извести и рудных материалов, которые образуя соединения с кремнеземом, разрывают крупные кислородные анионы (SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>6-</sup>), имеют высокую вязкость.

### 3) Поверхностное и межфазное натяжение

*Поверхностное натяжение шлака* на границе раздела «шлак-газ» ( $\sigma_{ш-г}$ ), определяемое как работа, которую необходимо затратить (при данной температуре) для образования единицы площади поверхности шлака, показывает силу связи между

элементарными частицами, составляющими шлак. С ростом поверхностного натяжения увеличивается сопротивление, оказываемое шлаком восходящему газовому потоку, что способствует вспениванию шлака, а также повышаются потери металла со шлаком в виде «корольков». Поверхностное натяжение сталеплавильных шлаков зависит от состава и температуры и при 1400-1600 °С составляет 200-600 кДж/м<sup>2</sup>. Поверхностное натяжение уменьшается при введении в шлак таких соединений как: TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaF<sub>2</sub>, и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Увеличение же содержания в шлаке CaO, MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повышает поверхностное натяжение основного шлака. Температура слабо влияет на поверхностное натяжение шлака.

*Межфазное натяжение* характеризует силу сцепления взаимодействующих фаз. Наибольшее влияние на результаты сталеплавильных процессов оказывает межфазное натяжение между металлом и шлаком ( $\sigma_{\text{М-Ш}}$ ), величина которого определяет смачивание металла шлаком: увеличение  $\sigma_{\text{М-Ш}}$  характеризует повышенное «прилипание» шлака к металлу (смачивание). Так, избыточное смачивание является одной из причин потерь металла со шлаком в виде «корольков», а также может стать причиной загрязнения металла шлаковыми включениями. С другой стороны, недостаточное смачивание ухудшает условия рафинирования металла шлаком, а также может привести к оголению металла в подовых процессах, что, в свою очередь, ведет к повышенному поглощению газов (азот, водород).

Величина межфазного натяжения на границе раздела «металл-основной шлак» ( $\sigma_{\text{М-Ш}}$ ) обычно составляет 1000-1200 кДж/м<sup>2</sup> и зависит от состава металла и шлака:

- повышение содержания фосфора, углерода, серы и кислорода снижает  $\sigma_{\text{М-Ш}}$ ;
- повышение концентрации FeO, SiO<sub>2</sub> и CaF<sub>2</sub> в шлаке снижает величину межфазного натяжения на границе раздела «металл-шлак».

#### **4) Вспенивание шлака**

Вспенивание шлака представляет собой физическое явление, происходящее вследствие насыщения шлака мелкими пузырьками СО, не способными преодолеть сопротивление (поверхностное натяжение и силы трения) шлакового расплава. Вспенивание шлака ведет к снижению его теплопроводности и повышению удельного объема, что оказывает влияние на ход и результаты сталеплавильных процессов. Так, ограниченное вспенивание шлака в кислородных конвертерах с верхней подачей дутья и дуговых электропечах играет положительную роль, поскольку повышает и стабилизирует усвоение кислорода ванной, увеличивается эффективность усвоения тепла (генерируемого при окислении компонентов металлошихты и в результате формирования электрической дуги в электродуговой плавке), снижает вынос плавильной пыли и потери металла с ней, уменьшает поглощение азота из печной атмосферы. При этом чрезмерное вспенивание приводит к выбросам шлака из любого агрегата, что недопустимо. В мартеновских печах даже умеренное вспенивание, не приводящее к выбросам шлака, нежелательно, поскольку пенистый шлак, обладая низкой теплопроводностью, ухудшает теплопередачу от факела к металлу, что вызывает удлинение плавки и повышение износа футеровки, особенно свода печи, поскольку значительная часть неусвоенного металлом тепла поглощается футеровкой, что приводит к ее перегреву.

Причиной чрезмерного вспенивания шлака является повышенное содержание в нем  $\text{SiO}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , которые повышают поверхностное натяжение шлака и устойчивость пены, а также наличие в шлаке очень мелких твердых частиц, которые повышают механическую прочность шлаковых пленок (служат "каркасом").

Для снижения склонности шлака к чрезмерному вспениванию из-за наличия в нем очень мелких твердых частиц необходимо повышение температуры, которое обеспечивает растворение твердых частиц в шлаке. Если же чрезмерное вспенивание вызывается повышенным содержанием в шлаке  $\text{SiO}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , то для их нейтрализации необходимо повышение концентрации в шлаке  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaF}_2$  и оксидов щелочных металлов, а также оксидов железа и марганца. Вспенивание шлака в мартеновском процессе можно контролировать путем изменения кинетической энергии факела (например, в результате изменения расхода мазута). При этом главным фактором минимального вспенивания является образование гомогенного шлака, при наличии которого облегчается удаление пузырьков  $\text{CO}$ , а также минимизируется «подшлаковое» кипение ванны.

### **5) Теплопроводность шлака**

Теплопроводность, как свойство, характеризующее способность вещества к выравниванию температуры по его объему посредством передачи тепла в результате теплового движения частиц, оценивается коэффициентом теплопроводности.

Коэффициент теплопроводности характеризует возможности вещества по передаче тепла (обратно пропорционален тепловому сопротивлению, замедляющему теплообмен). Коэффициент теплопроводности сталеплавильного шлака (в спокойном состоянии) составляет 2,0-3,5 Вт/(м·К), что в 6-10 раз меньше коэффициента теплопроводности расплавленного металла (21-23 Вт/(м·К)). Перемешивание же металла и шлака газовыми пузырями при активном окислительном обезуглероживании повышает значение коэффициентов теплопроводности шлака и металла до 110-230 Вт/(м·К) и 1800-2000 Вт/(м·К), соответственно.

Таким образом, вне зависимости от состояния ванны теплопроводность металла значительно превышает возможности теплопередачи шлакового слоя. Поэтому для мартеновских печей, в которых основная часть тепла передается от факела через слой шлака, необходимо поддерживать слой шлака на минимальном уровне и максимально ограничивать его вспенивание, при котором резко растет тепловое сопротивление. И даже в этом случае перепад температур по глубине ванны (металл + шлак) в период доводки мартеновской плавки составляет от 100 °С (в начале) до 20-50 °С (в конце периода).

В конвертерах и двухванных печах, в которых основная часть тепла генерируется в металле (при окислении примесей металла газообразным кислородом), теплопроводность шлака не влияет на результаты процесса, а температуры металла и шлака близки.

### **6) Теплоемкость и теплосодержание шлаков**

Удельная теплоемкость (Дж/(кг·К)) и теплосодержание (Дж/кг) шлака определяют затраты теплоты на его нагревание в сталеплавильных процессах. Удельная теплоемкость твердых основных шлаков при 1000 °С составляет ~ 1,25 кДж/(кг·К), а

жидких при 1600 °С равна ~ 2,09 кДж/(кг·К). При этом теплосодержание (энтальпия, от греч. *enthalpo* – нагреваю) жидкого основного шлака при 1600 °С составляет ~ 2000 кДж/кг, что значительно выше энтальпии жидкой стали при той же температуре, равной 1400 кДж/кг (при удельной теплоемкости жидкого металла ~ 0,84 кДж/(кг·К)).

Учитывая, что теплосодержание жидкого шлака в 1,5 раза больше, чем у металла, для сокращения теплопотребления при выплавке стали необходимо стремиться к сокращению количества образующегося шлака. Так, при количестве шлака 10 % массы металла (100 кг/т), шлак уносит до 200000 кДж/т стали, что составляет около 20 % общего расхода тепла.

## 7) Плотность шлаков

Плотность шлака, определяет занимаемый им объем, поэтому ее необходимо учитывать при проектировании сталеплавильных агрегатов, а также расчете количества шлаковых чаш. Плотность шлака определяется температурой и составом шлака, компоненты которого значительно различаются по плотности:

Оксиды . . . . .	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO
ρ, т/м <sup>3</sup> (при 20°С) . .	2,39	2,65	3,40	3,65	4,0	5,21	5,24	5,43	5,7

Кроме того, плотность шлака зависит от температуры: повышение температуры на 100 °С приводит к уменьшению плотности шлака примерно на 0,07 т/м<sup>3</sup>.

В расчетах плотность холодного твердого основного шлака можно принимать равной 3,5 т/м<sup>3</sup>, а основного жидкого шлака – 3 т/м<sup>3</sup> (по данным В.И. Явойского).

При этом следует учитывать, что плотность реальных шлаков во время плавки изменяется не только под влиянием их состава и температуры, но и в зависимости от степени вспенивания шлака. Так, плотность основного вспененного шлака может снижаться до 1,2-2,0 т/м<sup>3</sup>.

### 1.2.4 Образование шлака и регулирование шлакового режима плавки

Рациональное использование шлака в сталеплавильных процессах возможно только при его существовании в жидком гомогенном (однородном) состоянии. Учитывая многокомпонентный состав шлака и большое количество источников его образования, для получения однородного жидкоподвижного шлака большое значение имеет процесс шлакообразования, который заключается в растворении компонентов в шлаке. Скорость шлакообразования зависит от температуры ванны, состава первичного (образующегося в начале плавки) шлака, интенсивности перемешивания ванны, размеров кусков и свойств шлакообразующих материалов, способа и порядка их загрузки и т. д.

При кислом процессе формирование шлака происходит в результате взаимодействия образующихся при окислении металла оксидов железа, кремния и марганца с кремнеземом кварцевой футеровки, а также с добавками песка, применяемого в качестве шлакообразующего материала. В результате такого взаимодействия получается шлак, насыщенный кремнеземом.

Главным недостатком кислых шлаков является их неспособность поглощать серу и фосфор, поэтому задача шлакового режима в кислых процессах ограничена

и, главным образом, сводится к обеспечению минимального разрушающего действия шлака на футеровку агрегата при обеспечении защиты металла от воздействия вредных газов (азот и водород).

Формирование основного шлака сводится к растворению шлакообразующих (известняк, известь, доломит, магнезит и др) в первичном шлаке, образуемом при окислении Fe, Si и Mn металла.

Поскольку основные шлакообразующие тугоплавки (например, температура плавления CaO составляет 2570 °C), то для ускорения их растворения и снижения температуры плавления основного шлака используют разжижающие добавки: плавленый шпат (90-95 % CaF<sub>2</sub>), железорудные материалы (источник FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), боксит (20-60 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3-20 % SiO<sub>2</sub> и 15-45 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или шамотный бой (50-60 % SiO<sub>2</sub>; 30-45 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), действие которых ускоряется интенсивным перемешиванием при активном окислении углерода. Содержащиеся в шлакообразующих компоненты образуют с основными оксидами (и их соединениями) легкоплавкие эвтектики (эвтектика от греч. eutektos – легкоплавящийся), чем способствуют ускорению шлакообразования, а также снижению температуры плавления и вязкости шлака.

Таким образом, добиваясь быстрого усвоения основных флюсов, и воздействуя на свойства шлака присадками разжижающих добавок, обеспечивают получение необходимых для протекания сталеплавильного процесса физико-химических свойств, в частности достаточно низкой температуры плавления и вязкости шлака.

Для ускорения шлакообразования также прибегают к специальным приемам:

- оставляют в агрегате жидкий конечный шлак предыдущей плавки;
- используют предварительное смешение или спекание шлакообразующих (например, получение офлюсованной или «ожелезненной» извести);
- интенсифицируют перемешивание шлака с металлом;
- вдувают в металл шлакообразующие в порошкообразном состоянии и др.

Основными параметрами, определяющими шлаковый режим основной плавки, являются основность и количество шлака. Оптимальный шлаковый режим достигается одновременным изменением химического состава (основности) и количества шлака. При этом в первую очередь следует использовать возможности по корректировке основности шлака. Таким образом, можно выделить следующие общие принципы установления оптимального шлакового режима плавки:

1. Если по условиям ведения плавки (высокое качество исходного сырья, умеренные требования к качеству стали и т.п.) нет необходимости в специальных мерах для удаления из металла серы или фосфора, то основность шлака должна обеспечивать предотвращение чрезмерного разрушающего действия шлака на основную футеровку агрегата. Для выполнения этого требования достаточно иметь основность конечного шлака 2,2-2,4 ед. по отношению CaO/SiO<sub>2</sub>, при которой весь кремнезем шлака связан в прочные силикаты кальция.

2. Если по ходу плавки требуется принятие специальных мер для удаления серы и фосфора, то повышают основность шлака до необходимых пределов, не допуская при этом потери жидкоподвижности шлака. Предельная основность шлаков определяется химическим составом и тепловым уровнем процесса и составляет 3,5-4,5 ед. по отношению CaO/SiO<sub>2</sub>.

3. Если за счет повышения основности шлака не удастся провести рафинирование металла до требуемого уровня, то прибегают к увеличению количества шлака путем «скачивания» отработанного шлака и «наведения» нового присадками шлакообразующих. Поскольку наведение дополнительного шлака удлиняет плавку и ведет к дополнительным потерям металла, стараются вести процесс в «одношлаковом» режиме.

## 2 Основные реакции сталеплавильных процессов

Поскольку сталь получают обычно из чугуна и лома в результате окисления углерода чугуна и, сопутствующих процессов окисления содержащихся в них примесей (кремния, марганца, фосфора и др.), особое значение в сталеплавильной практике имеют реакции окисления: углерода, кремния, марганца и фосфора. Особую роль для качества стали имеют реакции удаления серы из металла.

Кислород для протекания этих реакций поступает из атмосферы печи, из твердых окислителей (железородные материалы), а также при продувке ванны газообразным кислородом. Разнообразие источников кислорода при окислительном рафинировании предопределяет различие механизма и скоростей протекания реакций. Поэтому технология окислительного рафинирования определяет как конструкцию сталеплавильного агрегата, так и показатели его работы.

### 2.1 Термодинамика и кинетика сталеплавильных процессов

Сталеплавильные процессы представляют собой сложную совокупность физических явлений и физико-химических превращений (движение газов, расплавов и твердых материалов, теплообмен, фазовые переходы, химические реакции и др.), протекающих при высоких температурах. Термодинамический анализ позволяет установить энергетические эффекты химических реакций и оценить возможность, направление и глубину их протекания в конкретных условиях. Кинетический анализ подразумевает изучение механизма протекания химических реакций и их скоростных возможностей.

#### 2.1.1 Термодинамика сталеплавильных процессов

В процессе плавки стали происходит взаимодействие четырех фаз, различающихся как по агрегатному состоянию, так и по химическому составу: металлической, шлаковой, газовой и футеровки. Поскольку взаимодействующие компоненты и продукты наиболее важных реакций обычно находятся в разных фазах, то реакции сталеплавильных процессов, как правило, являются *гетерогенными* (от греч. *heteros* – другой, разнородный). Большинство сталеплавильных процессов протекает при постоянном давлении, поэтому они относятся к *изобарным* (от греч. *isos* – равный, одинаковый и *baros* – тяжесть).

При постоянном давлении величина теплового эффекта реакции численно равна изменению энтальпии  $Q_p = -\Delta H$ . Характеристикой возможности самопроизвольного протекания процесса служит величина изменения свободной энергии системы

(энергии Гиббса)  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ . Процесс (реакция) происходит самопроизвольно лишь в том случае, если энергия системы уменьшается. Если  $\Delta G < 0$ , то при данной реакции выделяется энергия, что означает возможность самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении. Если  $\Delta G = 0$ , то это означает, что реакция достигла состояния равновесия. Если же  $\Delta G > 0$ , это значит, что прямая реакция (процесс) самопроизвольно протекать не может, реакция протекает в обратную сторону. Величину  $\Delta G$  реакции используют для определения степени химического сродства веществ, то есть способности их вступать между собой во взаимодействие.

По поведению в реальных процессах элементы делят на три группы.

К *первой группе* относятся примеси, которые имеют химическое сродство к кислороду существенно более высокое, чем железо, поэтому окисляются практически полностью (более чем на 95%), переходя в шлаковую (или газовую) фазу. К ним относятся кальций, магний, алюминий, цирконий и редкоземельные металлы (РЗМ) – в основном и кислом процессах; кремний, титан, вольфрам – в основном процессе.

К *второй группе* относятся примеси, которые имеют химическое сродство к кислороду, меньшее или близкое к химическому сродству железа, практически не окисляются или окисляются незначительно (не более чем на 5%), из оксидов восстанавливаются почти полностью и находятся в основном в металлической фазе: медь, никель, кобальт, олово, молибден, мышьяк – в кислом и основном процессах; фосфор и сера – в кислом процессе.

К *третьей группе* относятся примеси, которые имеют умеренно большее химическое сродство к кислороду, чем железо, окисляются или восстанавливаются частично и по ходу плавки одновременно находятся и в металлической, и в шлаковой фазах: марганец, хром, ванадий, ниобий – в кислом и основном процессах; фосфор – в основном процессе; кремний, титан, вольфрам – в кислом процессе.

### 2.1.2 Кинетика сталеплавильных процессов

В общем случае протекание гетерогенной реакции в сталеплавильной ванне может быть представлено следующей последовательностью этапов:

- 1 подвод реагентов к месту реакции;
- 2 акт химической реакции;
- 3 выделение продуктов реакции в отдельную фазу и их удаление.

В каждом конкретном случае один из указанных этапов может лимитировать протекание процесса в целом. Для большинства металлургических реакций при температурах сталеварения сам акт химической реакции протекает практически мгновенно, поэтому суммарная скорость процесса, как правило, определяется скоростью подвода реагентов к месту реакции (например, интенсивностью подачи кислорода при продувке металла в конвертерном процессе или интенсивностью диффузии примесей металла к границе «металл-шлак» и т.п.). В некоторых случаях, когда в результате реакции должна образоваться новая фаза (например, образование пузырька газа внутри стальной ванны, образование неметаллического включения, образование твердого кристаллика металла при кристаллизации стали), скорость процесса может быть лимитирована скоростью процесса зарождения и выделения новой фазы.

Однако, как показывает практика, скоростные возможности окислительного рафинирования, главным образом, определяются интенсивностью поступления кислорода в металл, которая зависит от источника кислорода. Основными источниками кислорода в сталеплавильных процессах являются:

- окислительная газовая фаза печного пространства агрегата, обеспечивающая передачу кислорода в металл через слой шлака;
- твердые окислители (содержащие оксиды железа), подаваемые (присаживаемые) на поверхность шлака, которые обеспечивают как непосредственное окисление примесей металла (на границе раздела «металл-шлак»), так и передачу кислорода в металл через шлак (преимущественно);
- газообразный кислород, непосредственно внедряемый в объем металла в струе дутья.

В зависимости от источника кислорода изменяется и механизм окисления примесей.

### 1) Механизм окислительного рафинирования при поступлении кислорода в металл из газовой фазы агрегата

Поступление кислорода в металл из атмосферы печи является по своей сути естественным процессом окисления железа (и его низшего оксида) при высоких температурах и окислительной газовой фазе. Упрощенный механизм окислительного рафинирования при поступлении кислорода из газовой фазы в металл приведен на рисунке 3.

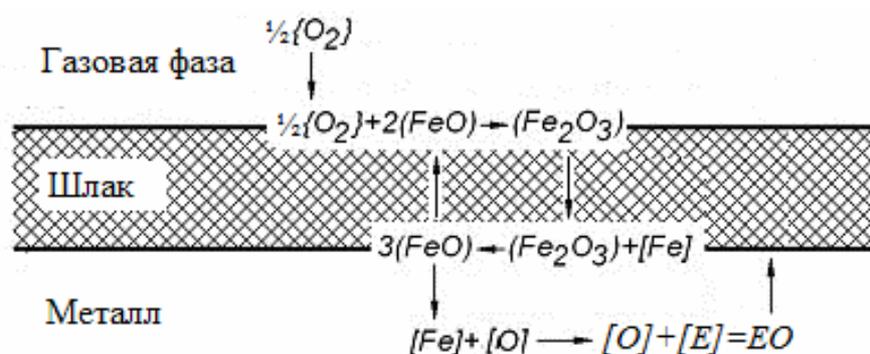


Рисунок 3 – Схема окислительного рафинирования при поступлении кислорода из газовой фазы печного пространства в металл через слой шлака (E, EO – условное обозначение примесей металла и их оксидов)

Таким образом, при окислении примесей металла кислородом газовой фазы можно выделить пять стадий процесса:

1. Окисление FeO до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кислородом газовой фазы на границе «газ-шлак».
2. Диффузия Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к границе раздела «шлак-металл».
3. Восстановление Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до FeO железом металлической фазы.
4. Растворение FeO (кислорода) в металле по реакции (FeO) = [O] + [Fe].
5. Окисление примесей металла растворенным в металле кислородом и FeO шлака.

Суммарные реакции окисления примесей кислородом газовой фазы печного пространства ( $\frac{1}{2}\{O_2\} + [E] = EO$ ) протекают с выделением тепла, при этом их тепловые эффекты повышаются, поскольку в реакциях принимает участие нагретый газообразный кислород.

Вследствие сложности доставки кислорода его поступление из газовой фазы в металл (и скорость окислительного рафинирования) ограничено и зависит от окислительного потенциала газовой фазы, площади ванны и продолжительности процесса. Поэтому наибольшее развитие этот механизм окислительного рафинирования получает в длительных сталеплавильных процессах с развитой поверхностью взаимодействия «ванны» с окислительной газовой фазой. Наиболее ярким примером таких процессов является мартеновский. Кроме газообразного кислорода, в передаче окислителя в металл могут принимать участие и продукты горения топлива ( $CO_2$  и  $H_2O$ ), обладающие окислительной способностью по отношению к железу и низшему его оксиду.

## **2) Механизм окисления примесей при поступлении кислорода в металл из твердых окислителей**

Поступление кислорода в металл из твердых окислителей (железная руда, прокатная окалина, агломерат и др.), присаживаемых в ванну в процессе плавки, протекает в результате растворения оксидов твердых окислителей в шлаке с последующим окислением примесей металла на границе раздела «металл-шлак» или в результате растворения части оксидов в металле (в соответствии со схемой на рисунке 3).

Оксидами, входящими в состав твердых окислителей и принимающими активное участие в доставке кислорода в металл и окислительном рафинировании, являются, главным образом, оксиды железа и марганца. Например, для  $Fe_2O_3$  твердых окислителей, передача кислорода в металл будет состоять из следующих реакций:

- растворение твердого окислителя в шлаке  $Fe_2O_3 = (Fe_2O_3)$  с последующей его диффузией в объеме шлака к границе раздела «металл-шлак»;
- окисление железа на границе «металл-шлак»  $(Fe_2O_3) + Fe = 3(FeO)$ ;
- диссоциация  $(FeO) = Fe + [O]$  с последующим растворением кислорода в металле или окисление примесей металла.

Главная особенность окисления примесей металла кислородом твердых окислителей заключается в том, что суммарной реакцией, характеризующей передачу кислорода в металл, является реакция  $Fe_2O_3 = 2Fe + 3[O]$ , сопровождающаяся поглощением большого количества тепла.

Поэтому для процессов окисления примесей металла кислородом твердых окислителей (например, по суммарным реакциям  $Fe_2O_{3(T)} + 3[C] = 3\{CO\} + 2[Fe]$ ,  $Fe_2O_{3(T)} + 3[Mn] = 3(MnO) + 2[Fe]$  и др.) характерны значительно меньшие тепловые эффекты экзотермических реакций окисления кремния, марганца и фосфора, а реакция окисления растворенного в железе углерода кислородом твердых окислителей является сильно эндотермической.

В этих условиях рафинирование металла присадками твердых окислителей может проводиться только при наличии в рабочем пространстве печи источника тепла (факел, электрическая дуга и др.), а возможная скорость окисления примесей обыч-

но определяется не доставкой кислорода в металл, а поступлением тепла в ванну сталеплавильного агрегата.

Примером сталеплавильного процесса, в котором в качестве источника кислорода активно используются твердые окислители, является мартеновский процесс и, в меньшей мере, электродуговой (без продувки газообразным кислородом). Развитие современного электросталеплавильного производства сводится к активному использованию газообразного кислорода, а твердые окислители используются только для регулирования вспенивания шлака.

### 3) Механизм реакций окисления примесей кислородом дутья

Кислородное дутье (газ или смесь газов, подаваемых в металлургические агрегаты) в настоящее время применяется практически во всех вариантах сталеплавильных процессов, поскольку позволяет значительно ускорить процессы окислительно-рафинирования в результате облегчения протекания стадии доставки кислорода в металл.

При внедрении газообразного кислорода в виде дутья в металл (сверху или снизу) обеспечивается непосредственное взаимодействие кислорода с компонентами металла. При этом окисление примесей металла происходит в две стадии:

1. На первой стадии кислород дутья полностью окисляет контактирующую с ним металлическую фазу, при этом преимущественное развитие получает реакция окисления железа  $[Fe] + 1/2 \{O_2\} = (FeO)$ , что объясняется высоким содержанием железа в металле и малой продолжительностью взаимодействия, в течение которого примеси (углерод, кремний, марганец и др.), расположенные в глубинных частях металла, не успевают поступать в зону реакции. Образующийся в результате первичной реакции  $FeO$  частично растворяется в металле  $(FeO) = [Fe] + [O]$ , часть его всплывает в слой шлака. Объем, в котором реализуется первая стадия окислительных реакций (преимущественное окисление железа), называют первичной реакционной зоной (рисунок 4), температура в которой, вследствие ограниченного объема и выделения большого количества тепла, может достигать 2500-3000 °С и более.

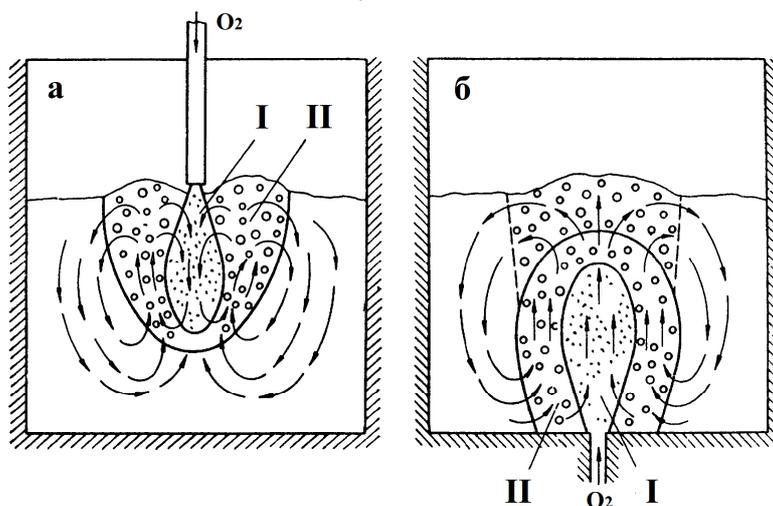


Рисунок 4 – Схема расположения первичной (I) и вторичной (II) реакционных зон при продувке кислородом сверху (а) и снизу (б)

2. На второй стадии происходит окисление примесей металла (углерод, кремний, марганец и др.) кислородом, растворенным в металле [O], и кислородом FeO шлаковой фазы. Объем ванны, в котором преимущественно протекают реакции косвенного окисления (вторая стадия окислительных реакций), называют вторичной реакционной зоной. Вследствие эндотермичности реакции окисления углерода с участием оксидов железа (например,  $(\text{FeO}) + [\text{C}] = \{\text{CO}\} + \text{Fe}$ ), температура во вторичной реакционной зоне обычно не превышает 2000 °С.

Таким образом, главной особенностью окислительного рафинирования при использовании газообразного кислорода дутья является двухстадийность процесса, в котором непосредственно кислородом окисляется преимущественно железо, а примеси металла – окисляются по реакциям с участием кислорода, растворенного в металле [O], и кислорода оксидов железа (FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) шлаковой фазы. При этом, итоговые реакции окисления ( $\frac{1}{2}\{\text{O}_2\} + [\text{E}] = \text{EO}$ ) характеризуются экзотермичностью, но их тепловые эффекты существенно меньше, чем при окислении примесей кислородом газовой фазы.

В итоге, по сложности и скорости передачи кислорода, а следовательно, и окислительного рафинирования, источники кислорода, используемые в сталеплавильных процессах, можно распределить в следующей последовательности:

- окислительная атмосфера печного пространства;
- твердые окислители (железная руда, прокатная окалина, агломерат и др.)
- кислородное дутье.

Так, наиболее продолжительным процессом, использующим в качестве источников кислорода атмосферу печного пространства и твердые окислители, является мартеновский процесс. Интенсификация окислительного рафинирования путем использования газообразного кислорода, вдуваемого в металл, значительно сокращает продолжительность плавки, поэтому широко используется во всех сталеплавильных процессах. В полной мере потенциал от использования кислородного дутья реализуется в кислородно-конвертерном процессе, являющемся самым скоротечным. Современный электросталеплавильный процесс также развивается в направлении активного использования кислородного дутья, оставляя другим источникам кислорода второстепенную роль в окислительном рафинировании.

## **2.2 Окисление углерода**

### **2.2.1 Влияние углерода на свойства стали и закономерности его окисления**

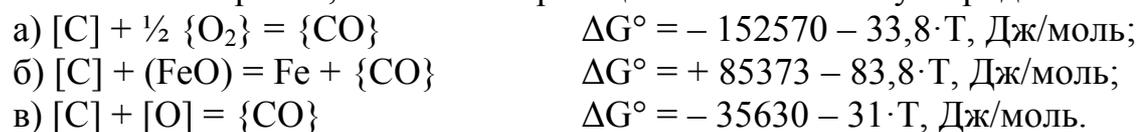
Углерод является обязательной примесью стали, определяющей ее механические свойства. С повышением содержания углерода увеличивается твердость, прочность и упругость стали, но снижается ее пластичность и сопротивление удару, а обрабатываемость и свариваемость ухудшается.

Подобное влияние объясняется способностью углерода оставаться в металле в количествах, значительно превышающих растворимость (посредством образования пересыщенного раствора углерода в железе) при том, что растворимость углерода в железе при охлаждении и затвердевании стали снижается (например, максимальная растворимость углерода в жидком железе при 1600 °С составляет 5,75 %, а в твер-

дом  $\gamma$ -Fe при температуре 1130 °С – 2,14 %, тогда как при комнатной температуре <0,01 %). В итоге, оставаясь в растворе, атомы углерода занимают некоторые узлы в кристаллической решетке железа (феррита), что вызывает искажение ее ввиду того, что атомы (ионы) углерода по размеру и строению отличаются от ионов железа. Изменение (искажение) параметров кристаллической решетки железа приводит к возникновению в ней напряжений, что ведет к повышению прочности и твердости железа, понижению ее пластичности и ударной вязкости. Поэтому в зависимости от требуемых свойств стали, содержание углерода в них регулируют от сотых долей процента (в сталях для глубокой вытяжки), до 1,5-2,0 % (в инструментальных сталях).

Окисление углерода в сталеплавильных процессах протекает в основном (на 85-90 %) до монооксида углерода – CO, а реакции с образованием CO<sub>2</sub> имеют второстепенное значение.

Таким образом, основными реакциями окисления углерода являются:



Из приведенных температурных зависимостей величины  $\Delta G^\circ$  следует, что во всех случаях значение  $\Delta G^\circ$  с повышением температуры уменьшается, то есть ее повышение благоприятствует протеканию реакции окисления углерода. При этом, реакции окисления углерода за счет  $\{O_2\}$  и  $[O]$  сопровождаются выделением тепла, а с участием кислорода оксидов – относятся к эндотермическим.

## 2.2.2 Влияние окисления углерода на ход сталеплавильных процессов

Окисление углерода, содержащегося в исходной металлошихте, в основном в чугуне, оказывает решающее положительное влияние на ход и результаты окислительного рафинирования металла в любом агрегате:

1. Выделяющиеся при окислении углерода газы (CO и CO<sub>2</sub>) обеспечивают интенсивное перемешивание ванны (металла и шлака), без которого сталеплавильные процессы в существующих вариантах нереализуемы из-за низких скоростей диффузии в спокойном металле.

2. Газообразные продукты реакции окисления углерода (в основном пузыри CO), проходя через жидкий металл, способствуют удалению из него газов и неметаллических включений в процессе плавки (особенно в подовых процессах) и во время вакуумирования.

3. Окисление углерода газообразным кислородом дутья  $[C] + \frac{1}{2} \{O_2\} = \{CO\}$ , сопровождающееся выделением большого количества тепла, существенно улучшает тепловой баланс плавки.

4. Реакция окисления углерода  $[C] + (FeO) = \{CO\} + [Fe]$  защищает железо от чрезмерного окисления во время окислительного рафинирования, то есть способствует уменьшению неизбежных потерь железа из-за его окисления.

5. Непрерывное окисление углерода по реакции  $[C] + [O] = \{CO\}$ , определяет содержание растворенного кислорода в металле, от которого зависит содержание оксидных неметаллических включений в готовой стали, то есть ее качество.

### 2.2.3 Минимальное остаточное содержание углерода в стали

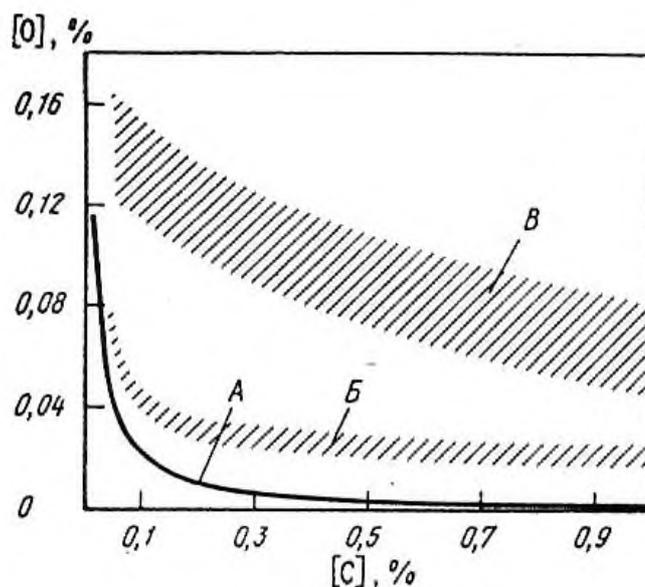
Знание возможных пределов обезуглероживания металла необходимо для определения рациональной технологии получения стали требуемого состава. Минимальное остаточное содержание углерода в стали удобно определять из рассмотрения равновесия реакции  $[C] + [O] = \{CO\}$ , константа равновесия которой в общем случае определяется выражением  $K_p = P_{CO}/(a_{[C]} \cdot a_{[O]})$ . При концентрациях углерода в металле до 1 %, а кислорода до 0,08 % коэффициенты их активности примерно равны единице, поэтому в соответствии с законом Генри для идеального раствора ( $a_E = \gamma_E \cdot [\%E]$ ) активности углерода и кислорода в металле можно заменить их концентрациями, а выражение для константы равновесия привести к виду  $K_p = P_{CO}/([\%C] \cdot [\%O])$ .

Тогда, для открытых агрегатов ( $P_{CO} = 1 \text{ кг/см}^2$ ) и температур окончания сталеплавильных процессов ( $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ), для которых  $K_c \approx 400-415$ , будет выполняться соотношение:

$$[\%C] \cdot [\%O] = P_{CO}/K_c = 1/400 = 0,0025.$$

Таким образом, в рассматриваемых условиях равновесное остаточное содержание углерода в металле зависит только от концентрации кислорода, причем для получения минимальной концентрации углерода ( $[\%C]_{\min}$ ), необходимо обеспечить максимальную концентрацию кислорода в металле ( $[\%O]_{\max}$ ).

Теоретически возможное максимальное содержание кислорода (рисунок 5) при температурах конца сталеплавильных процессов  $[\%O]_{\max} = 0,20-0,25 \%$ , при котором минимальная концентрация углерода составит  $[\%C]_{\min} \approx 0,01\%$ , то есть в *открытом сталеплавильном агрегате невозможно получить содержание углерода менее 0,01%*.



А – равновесное по реакции  $[C] + [O] = \{CO\}$  при температуре  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  
Б – фактическое; В – равновесное со шлаком

Рисунок 5 – Взаимосвязь содержания кислорода и углерода в стали в конце сталеплавильного процесса (при  $1600^\circ\text{C}$ )

В реальной сталеплавильной ванне в конце плавки очень трудно получить шлак, содержащий более 50 % оксидов железа, поэтому максимальное содержание кислорода в металле составляет 0,10-0,12 % и минимальное остаточное содержание углерода не бывает меньше 0,02%. Получение такого низкого содержания углерода в металле является нежелательным, поскольку приводит к негативным эффектам:

- большие потери железа со шлаком вследствие его окисления, что снижает выход годного (отношение годной стали к массе, загруженной в печь металлической шихты) металла;
- повышенный износ футеровки агрегата под действием химически активного железистого шлака.

Поэтому для получения металла с содержанием углерода менее 0,02 %, процесс обезуглероживания проводят в 2 стадии: в открытых агрегатах достигают остаточного содержания углерода 0,025-0,040 %, а дальнейшее снижение содержания углерода в металле достигают обработкой жидкой стали вакуумом и нейтральным газом.

### 2.2.4 Скорость окисления углерода

Скорость окисления углерода в области высоких концентраций (более 0,1-0,4 %) в сталеплавильной ванне с нормальной жидкоподвижностью определяется скоростью поступления кислорода. При концентрациях менее 0,1-0,4 % начинается снижение скорости окисления углерода при постоянстве скорости подачи кислорода, то есть наблюдается зависимость скорости окисления углерода от его содержания в металле. Указанная закономерность представлена на рисунке 6.

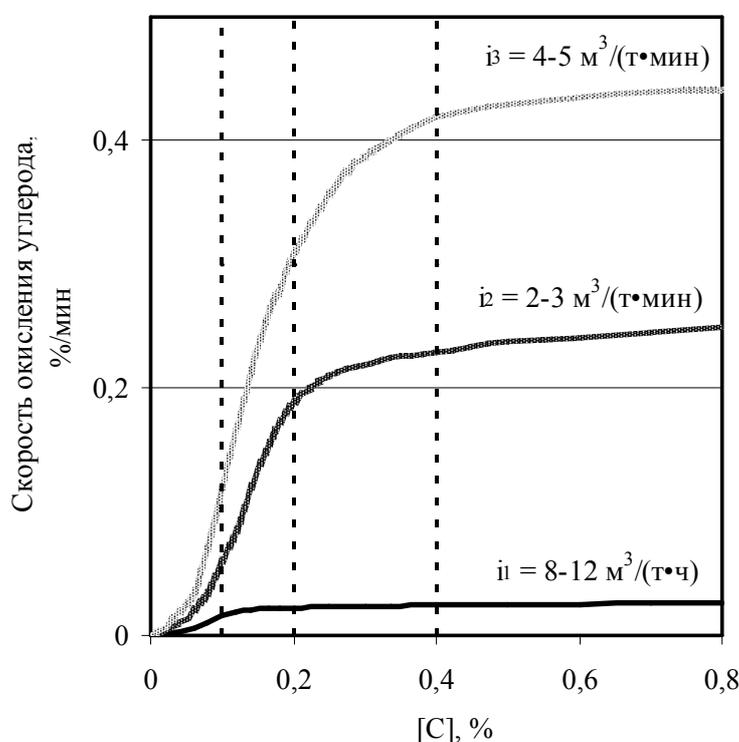


Рисунок 6 - Зависимость скорости окисления углерода от интенсивности продувки ( $i$ ,  $\text{м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$ ) и содержания углерода в стали

Практика сталеплавильных процессов показала, что чем больше удельная интенсивность поступления кислорода в металл ( $i$ ,  $\text{м}^3/(\text{т}\cdot\text{мин})$ ), тем выше скорость окисления и критическая концентрация углерода (рисунок 6). Так, для кислородно-конвертерных процессов с интенсивностью продувки 2-5  $\text{м}^3/(\text{т}\cdot\text{мин})$ , скорость окисления углерода составляет 0,2-0,5 %/мин, а область критических концентраций углерода 0,2-0,4 %. Область критических концентраций при низкой интенсивности поступления кислорода в ванну (например, для мартеновского процесса), составляет 0,1-0,2 %.

Скорость окисления углерода в мартеновском процессе может изменяться от 0,1 до 2,5 %/ч в зависимости от периода плавки и интенсивности поступления кислорода из трех источников: атмосферы печи, твердых окислителей и дутья:

- при поступлении кислорода только из атмосферы печного пространства, интенсивность которого составляет обычно 5-15  $\text{кг}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ , скорость окисления углерода составляет 0,1-0,4 %/ч (0,002-0,007 %/мин);

- при продувке кислородом с интенсивностью 15-20  $\text{м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$  и присадках твердых окислителей, скорость окисления углерода возрастает до 1,5-2,5 %/ч (0,025-0,040 %/мин).

Кроме интенсивности подвода окислителя, скорость протекания реакции окисления углерода определяется условиями образования и выделения продукта реакции – монооксида углерода. Чтобы пузырек СО мог образоваться в металле, он должен преодолеть давление расположенного над ним столба металла ( $P_{\text{мет}} = \rho_{\text{м}} \cdot g \cdot h_{\text{м}}$ ), шлака ( $P_{\text{шл}} = \rho_{\text{ш}} \cdot g \cdot h_{\text{ш}}$ ) и атмосферы ( $P_{\text{атм}}$ ), а также сил поверхностного натяжения металла ( $P_{\text{пов}} = 2 \cdot \sigma / r$ ):

$$P_{\text{СО}} > P_{\text{атм}} + \rho_{\text{ш}} \cdot g \cdot h_{\text{ш}} + \rho_{\text{м}} \cdot g \cdot h_{\text{м}} + 2 \cdot \sigma / r,$$

где  $P_{\text{СО}}$  – значение равновесного парциального давления СО в реакции окисления углерода;

$\rho_{\text{м}}$  и  $\rho_{\text{ш}}$  – плотность металла и шлака;

$h_{\text{м}}$  и  $h_{\text{ш}}$  – толщина слоя металла и шлака над пузырьком;

$\sigma$  – величина поверхностного натяжения на границе «металл—пузырек»;

$r$  – радиус пузырька.

Чем глубже ванна (в данном случае под термином «ванна» следует понимать расплавленный металл в сталеплавильном агрегате), больше слой шлака и выше давление в агрегате, тем затруднительнее условия образования и выделения пузырьков СО. Однако, условием, определяющим место образование пузырьков СО, является преодоление сил поверхностного натяжения в металле, величина которых максимальна именно в начальной стадии образования пузырька при минимальном его радиусе. Поэтому реакции окисления углерода протекают на границе раздела фаз (шлак-металл, неметаллическое включение-металл, газовый пузырь-металл, футеровка-металл), где сплошность жидкой фазы уже нарушена, то есть имеются незаполненные металлом газовые полости (пузыри газа в металле или газовые полости на твердых поверхностях вследствие их плохой смачиваемости, шероховатости, наличия пор и капилляров), размеры которых больше критического радиуса пузырька при котором он может появиться в объеме металла.

Так, наиболее благоприятным местом протекания реакции окисления углерода в процессах без использования газообразного кислорода является граница «металл-футеровка», поскольку последняя плохо смачивается металлом и имеет большое количество пор и трещин, заполненных газовой фазой, на которой и происходит окисление углерода с образованием CO. По мере развития реакции объем газа в поре (трещине) увеличивается, и, в конечном итоге, образовавшийся пузырек, всплывает, вызывая перемешивание металла и шлака. Таким образом, окисление углерода на поверхности футеровки печи (пода), называемое подовым кипением, обеспечивает ускорение тепло- и массообменных процессов, во многом определяя эффективность подовых сталеплавильных процессов. Реакции окисления углерода продолжают и на поверхности всплывающих пузырьков, вызывая увеличение их размеров. Схема такого взаимодействия приведена на рисунке 7.

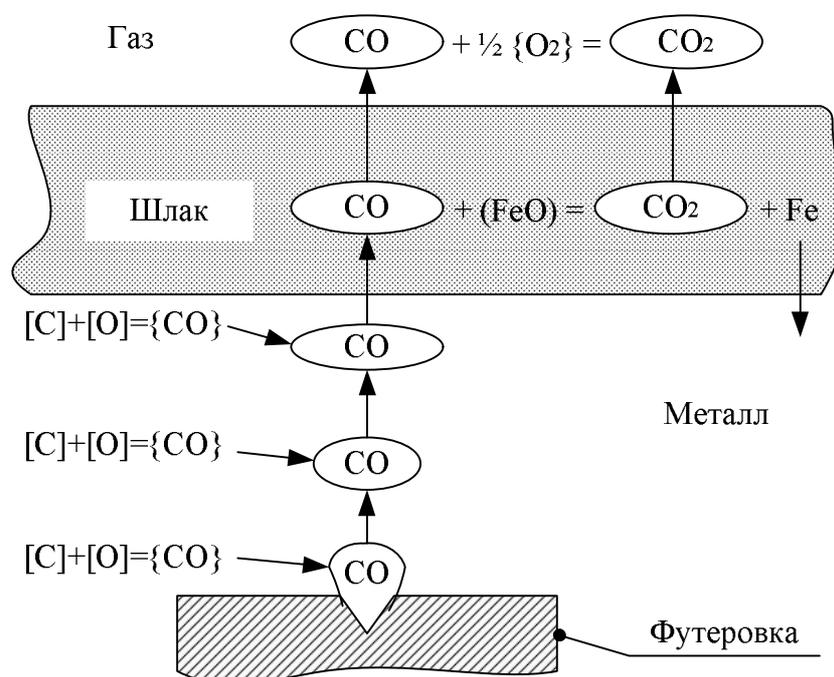


Рисунок 7 – Схема окисления углерода на подине сталеплавильной ванны

На поверхности раздела «металл-шлак» реакция окисления углерода протекает только в периоды формирования шлака (в начале плавки или в периоды присадки шлакообразующих), когда в нем находятся твердые компоненты, имеющие значительную пористость. Такой вариант окисления углерода, называемый подшлаковым кипением, характеризуется выделением мелких пузырьков CO (не успевают укрупняться), которые не только не участвуют в перемешивании металла, но и способствуют вспениванию шлака (мелкие пузырьки медленно всплывают), замедляя в нем тепло- и массообменные процессы. Поэтому, например, подшлаковое кипение считается вредным явлением в мартеновском процессе, но искусственно создается в электродуговом.

При продувке металла кислородом зонами преимущественного протекания реакции обезуглероживания становятся газообразные полости внутри металла, то есть граница раздела «газовый пузырек-металл». При этом, изменяя глубину проникновения кислородной струи в ванну можно регулировать как окисленность шлака, так и

размеры всплывающих пузырьков СО, регулируя тем самым физические свойства и уровень вспененного шлака.

Указанные закономерности окисления углерода относятся к нормальному состоянию ванны, при котором металл находится в жидком состоянии и имеет достаточный перегрев (не менее 30-50 °С), обеспечивающий нормальную жидкоподвижность.

### **2.2.5 Общие принципы достижения заданного содержания углерода в готовой стали**

Обеспечение заданного содержания углерода в готовой стали является одной из основных задач, решаемых при любом сталеплавильном процессе. Учитывая большое влияние процесса окисления углерода на ход сталеплавильных процессов (см. п.2.2.2), при достижении заданного содержания углерода в металле следует руководствоваться следующими положениями:

1 Обеспечение условий для непрерывного окисления углерода в течение всего периода окислительного рафинирования.

2 Создание запаса углерода в исходной шихте (превышение исходного содержания углерода над конечным), который следует расходовать в период окислительного рафинирования.

3 Проведение процесса обезуглероживания металла таким образом, чтобы имеющийся запас углерода был израсходован точно в течение того времени, которое требуется для решения других задач, кроме окисления углерода: нагрева, дефосфорации и десульфурации металла и т.п.

4 При выплавке стали с содержанием углерода менее 0,02-0,04 %, обезуглероживание в сталеплавильном агрегате завершают при  $[C] = 0,04-0,06 \%$ , а требуемое содержание углерода достигают в ковше вакуумированием металла или обработкой нейтральным газом.

5 Если содержание углерода в конце плавки ниже требуемого, то после окончания плавки, обычно во время выпуска, производят науглероживание металла (не более чем на 0,05 %) присадкой в ковш порошкообразных углеродистых материалов: графита, антрацита, кокса и т.п.

*Содержание углерода в шихте* в основном определяется расходом чугуна, который зависит от вида сталеплавильного процесса. В конвертерных процессах, где реакция окисления углерода является одним из основных источников тепла, расход чугуна обычно составляет 72-78 % от массы металлической шихты и концентрация углерода всегда во много раз больше, чем требуется для нормального проведения окислительного рафинирования. В мартеновском *скрап-рудном* процессе с обычным расходом чугуна (50-65 % жидкого чугуна) запас углерода в шихте также значительно выше минимально необходимого. Расход чугуна для *скрап-процесса* в мартеновских или электрических печах выбирают таким образом, чтобы запас углерода в металлошихте минимально обеспечивал нормальный ход окислительного рафинирования и нагрева ванны. При недостатке чугуна для проведения процесса с металлической шихтой в печь загружают углеродсодержащие материалы (кокс, древес-

ный или каменный уголь, электродный бой и т.п.), тогда процесс называют *скрап-угольным* (*карбюраторным*).

Обычно содержание углерода в шихте бывает известным и достаточным для нормального проведения плавки в данном агрегате, поэтому задача достижения заданного содержания углерода в металле в конце плавки сводится к синхронизации процесса окисления углерода с другими процессами: нагревом, дефосфорацией и десульфурацией металла и т.п. При этом обычно наиболее ответственной задачей, решаемой при выплавке металла в сталеплавильном агрегате, является синхронизация процессов обезуглероживания и нагрева ванны, а рафинирование металла от вредных примесей в современных сталеплавильных цехах проводится вне агрегата на специализированных установках.

### **2.2.6 Основы синхронизации процессов обезуглероживания и нагрева металла**

При управлении плавкой важно не просто окисление углерода до заданного содержания его в конечном металле, но и проведение этого процесса синхронно с процессом нагрева ванны. Эту задачу решают в два приема:

- во время шихтовки плавки (до ее начала) – определяют такие расходы металлошихты, при которых имеющегося запаса углерода будет достаточно для успешного завершения процесса в зависимости от специфики его проведения;

- по ходу плавки – корректируют режим окисления углерода и нагрева металла по текущей информации о химическом составе и температуре металла.

Обычно шихтовку плавки проводят с целью обеспечения некоторого резерва углерода сверх минимально необходимого при данных условиях, что позволяет гарантированно получить как требуемую температуру, так и заданное содержание углерода. В этом случае задача синхронизации процессов обезуглероживания и плавления сводится к принятию мер для дополнительного окисления углерода, а не для нагрева ванны, что намного легче.

Регулирование режима окисления углерода и нагрева металла по ходу плавки проводят так, чтобы два этих процесса заканчивались одновременно, то есть их продолжительность была идентичной  $\tau_{[C]} = \tau_t$ . Время, необходимое для обезуглероживания  $\tau_{[C]}$  и нагрева металла  $\tau_t$ , определяется из выражений:

$$\begin{aligned}\tau_{[C]} &= \Delta[C]/v_C; \\ \tau_t &= \Delta t/v_t,\end{aligned}$$

где  $\Delta[C]$  – количество удаляемого углерода, %;

$\Delta t$  – заданное изменение температуры ванны, °С;

$v_C$  – скорость окисления углерода за оставшееся время плавки, %/мин (%/ч);

$v_t$  – средняя скорость нагрева ванны за оставшееся время плавки, °С/мин (°С/ч).

После преобразований можно привести основное условие синхронного проведения процессов обезуглероживания и нагрева металла к виду:

$$\Delta t / \Delta [C] = v_t / v_C = \Delta t_{[C]}.$$

Таким образом, для синхронного проведения процессов обезуглероживания и нагрева металла необходимо обеспечить определенное отношение скоростей их протекания, равное возможному изменению температуры ванны при окислении 1 % С ( $\Delta t_{[C]}$ ), которое называют относительным изменением температуры ванны при окислении углерода.

В идеальных условиях, когда ванна не обменивается теплом с окружающей средой и в ней не протекают никакие другие процессы, кроме окисления углерода,  $\Delta t_{[C]}$  можно определить по формуле

$$\Delta t_{[C]} = Qt / (100 \cdot C_M + g_{шл} \cdot C_{шл}),$$

где  $Qt$  – тепловой эффект реакции окисления углерода в текущих условиях, кДж/кг;  
 $g_{шл}$  – количество шлака, кг/100кг металла;  
 $C_M$  и  $C_{шл}$  – удельные теплоемкости металла и шлака, Дж/(кг·К).

Упрощенно принимая  $C_M = 0,84$  кДж/(кг·К),  $C_{шл} = 2,09$  кДж/(кг·К) и количество шлака  $g_{шл} = 12,5$  кг/100кг металла (обычно 10-15 %) получаем, что относительное изменение температуры ванны при окислении углерода ( $\Delta t_{[C]}$ ) в идеальных условиях определяется тепловым эффектом реакции окисления углерода:

$$\Delta t_{[C]} \approx 0,009 \cdot Qt.$$

Тепловой эффект процесса окисления углерода изменяется в зависимости от источника кислорода. Основными источниками кислорода для окисления углерода являются: холодное дутье (кислородное или воздушное), оксиды железа твердых окислителей (железной руды, агломерата, окатышей, окалины и т.п.), горячие печные газы. Тепловые эффекты реакций окисления углерода за счет разных источников кислорода и, соответствующие им, относительные изменения температуры металла ( $\Delta t_{[C]}$ ) в идеальных условиях, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Тепловые эффекты реакций и относительные изменения температуры ванны при окислении углерода в идеальных условиях

Источник кислорода	$Qt$ , кДж/кг [С]	$\Delta t_{[C]}$ , °С/%[С]
Холодное дутье:	воздушное	+ 4450
	кислородное	+ 12500
Нагретая атмосфера печи	+ 15000	+ 135
Холодный твердый окислитель	– 20000	– 180

Из представленных данных следует, что окисление углерода кислородом дутья или печных газов сопровождается выделением тепла и повышением температуры ванны. При этом наибольший прирост температуры дает использование в качестве

окислителя горячей печной атмосферы, кислород которой является дополнительным источником тепла. В случае же использования газообразного кислорода дутья тепловой эффект определяется составом дутья, поэтому он значительно выше при использовании «чистого» кислородного дутья, содержащего минимальное количество балластного азота. Окисление углерода кислородом твердых окислителей является резко эндотермическим процессом, поэтому способствует понижению температуры ванны. При этом, чем выше температура ванны в рассматриваемый момент плавки, тем меньше экзотермичность и больше эндотермичность реакций окисления углерода, так как газообразные продукты реакции уносят тепла больше, чем его содержат углерод и кислород (участвующие в процессе).

В реальных сталеплавильных процессах величина  $\Delta t_{[C]}$  существенно отличается от приведенных в таблице 1 значений, рассчитанных для идеальных условий. Причинами таких отклонений являются: потери тепла ванны в окружающую среду (нагрев футеровки, окружающего воздуха и т.п.), протекание в ванне других экзотермических и эндотермических процессов, кроме окисления углерода. Так, в кислородно-конвертерных процессах потери тепла в окружающую среду не превышают 3-4 %, однако плавление лома обычно продолжается почти до конца плавки, поэтому  $\Delta t_{[C]}$  в середине продувки, когда практически окисляется только углерод, не превышает 80-90 °C/% [C]. В период чистого кипения в мартеновском процессе  $\Delta t_{[C]}$  обычно составляет 250-350 °C/% [C], поскольку имеет место интенсивное поступление тепла в ванну от факела.

Данные о возможном изменении температуры ванны при окислении углерода в различных условиях следует учитывать при ведении сталеплавильного процесса:

- при окислении 1 % углерода температура плавления металла повышается на 75-95°C, что соответствует возможному нагреву ванны при окислении углерода кислородом дутья (в кислородном конвертере), то есть за счет протекания только этой реакции невозможно добиться увеличения перегрева металла. Поэтому для условий кислородно-конвертерной плавки требуемый в конце плавки перегрев металла (над температурой ликвидус) должен быть достигнут до того, как наступает момент окисления одного только углерода;

- при окислении углерода воздушным дутьем возможный нагрев металла примерно в два раза меньше увеличения температуры его плавления. Поэтому при выплавке стали в бессемеровском или томасовском конвертерах, использующих в качестве окислителя воздушное дутье, требуемый перегрев металла необходимо создавать до начала периода окисления только углерода. Источниками тепла в этих процессах являются физическое и химическое тепло жидкого чугуна, расход которого превышает 85-90%;

- при окислении углерода присадками твердых окислителей температура ванны снижается в среднем на 25-30 °C на 1 % вводимого окислителя (от массы металлошихты). Учитывая, что перегрев металла по ходу плавки, как правило, не превышает 50-70 °C, во избежание переохлаждения ванны, единовременные присадки твердых окислителей не должны превышать 2 % от массы металлошихты (при расходе 6-7 % твердых окислителей на окисление 1 % углерода).

## 2.3 Окисление и восстановление кремния

### 2.3.1 Влияние кремния на свойства стали и ход сталеплавильных процессов

Кремний имеет неограниченную растворимость в жидком железе, а в твердом его растворимость не превышает 14 %. В сталеплавильных процессах кремний может образовывать различные химические соединения, наиболее важными из которых являются  $\text{SiO}_2$  (в шлаке) и  $\text{FeSi}$  (в металле).

Кремний при производстве стали используется в качестве раскислителя (для полуспокойных и спокойных сталей) и легирующего элемента. Сталь, легированная кремнием, обладает более высокими значениями предела текучести, упругости, ударного сопротивления, хорошей прокаливаемостью, жароупорностью, способностью в закаленном состоянии сохранять твердость при относительно высоких температурах и др.

Вносимый с металлошихтой кремний в условиях сталеплавильных процессов интенсивно окисляется с образованием кремнезема  $\text{SiO}_2$ . Динамика и степень окисления кремния определяются условиями проведения процесса, главным из которых является шлаковый режим плавки. Доминирующим вариантом сталеплавильных процессов является процесс под основным шлаком, в ходе которого кремний металлошихты практически полностью окисляется, что оказывает влияние на ход плавки и ее результаты:

Положительное влияние	Отрицательное влияние
<b>в основных сталеплавильных процессах</b>	
1. Выделение большого количества тепла при окислении кремния улучшает тепловой баланс плавки; 2. Кремнезем, образующийся в результате окисления кремния в ванне, активнее вносимого в готовом виде и ускоряет процесс формирования основного шлака.	1. Образующийся в результате окисления кремния кремнезем оказывает разрушающее действие на основную футеровку. 2. Способствует увеличению расхода основного флюса для достижения требуемой основности шлака, что ведет к росту количества шлака и ухудшению теплового баланса, а также способствует увеличению потерь железа с оксидами и корольками в шлаке

Учитывая неоднозначное влияние окисления кремния на ход и результаты основных сталеплавильных процессов, обычно устанавливаются пределы содержания кремния в чугуне (в металлоломе, как правило, содержание кремния недостаточно). Например, для основного мартеновского и кислородно-конвертерного процессов содержание кремния в чугуне желательно иметь в пределах 0,5-0,7 %. Это обеспечивает содержание кремния в металлошихте на уровне 0,4-0,6 %, чего достаточно (при полном окислении кремния) для формирования необходимого количества высокоосновного шлака (10-15 % при основности 2,5-3,5 ед.), обеспечивающего требуемую степень дефосфорации металла (и его частичную десульфурацию).

### 2.3.2 Поведение кремния в сталеплавильных процессах

Кремний является обязательной примесью чугуна и, в том или ином количестве, содержится в металлическом ломе. Обычно содержание кремния в металлической шихте составляет 0,5-1,0 %.

Растворенный в металле кремний может окисляться, в зависимости от источника кислорода, по реакциям:



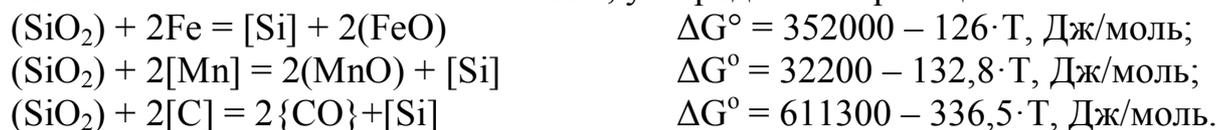
Все реакции окисления кремния сопровождаются выделением очень большого количества тепла. Знак «плюс» перед энтропийными членами в уравнениях свободной энергии свидетельствует о том, что при повышении температуры могут создаваться благоприятные условия для восстановления кремния.

Динамика поведения кремния и степень его окисления определяется типом процесса, то есть характером шлака, под которым проводится плавка.

В начале плавки, при любом варианте проведения сталеплавильного процесса, вследствие низкой температуры ванны и высокого содержания FeO в шлаке, кремний окисляется практически полностью (до 0,01-0,02 %) и находится в шлаке в виде силикатов железа  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ . С повышением температуры ванны по ходу процесса создаются термодинамические условия для восстановления кремния из шлака в металл, поскольку реакции окисления кремния экзотермические. Полнота этого процесса определяется характером шлака, под которым проводится плавка.

*В основных процессах*, по мере растворения флюсов (известь, известняк) и формирования основного шлака, происходит перераспределение кремнезема в шлаке от силикатов железа к более прочным силикатам кальция:  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и др. В результате образования прочных силикатов кальция активность кремнезема в основных шлаках становится очень низкой, поэтому *в основных процессах кремний, окислившись практически полностью еще в начале плавки, по ходу плавки не восстанавливается*. Поэтому в основных процессах кремний, содержащийся в металлошихте, практически полностью окисляется, что необходимо учитывать при определении расхода основных флюсов.

*В кислых процессах* активность  $\text{SiO}_2$  в шлаке во много раз выше, чем в основных процессах, поэтому, по мере повышения температуры ванны, кремний частично восстанавливается из шлака железом, углеродом и марганцем:



Этим процессам способствует снижение окисленности шлака (по ходу плавки), а также повышение концентрации (активности) кремнезема в результате поступления его из кислой футеровки агрегата. В результате в кислых процессах остаточное содержание кремния в металле достигает 0,3-0,4 % и более (в зависимости от исходного содержания кремния в шихте, продолжительности плавки, температурного уровня процесса, окисленности шлака и др.).

### **2.3.3 Обеспечение заданного содержания кремния в готовой стали**

Учитывая, что в основных процессах, имеющих определяющее значение в сталеплавильном производстве, остаточное содержание кремния в металле в конце плавки ничтожно мало (следы), требуемое его содержание в стали обеспечивается введением кремния в металл (на этапе раскисления и легирования) в виде ферросилиция (железосилицистые сплавы), а также различных комбинированных сплавов (с марганцем, хромом, алюминием, кальцием и др.).

Ввиду высокого химического сродства кремния к кислороду, при введении ферросилиция (или другого сплава, содержащего кремний) в сталеплавильный агрегат при наличии окислительного шлака наблюдается значительный угар (окисление) кремния (до 40-60 %), поэтому целесообразно вводить кремний не в сталеплавильную ванну, а в сталеразливочный ковш во время выпуска плавки. При этом следует минимизировать попадание печного шлака в ковш, а кремнийсодержащие материалы вносить в металл в процессе наполнения ковша (от 20 до 50 % его объема), что способствует более полному усвоению кремния металлом (до 70-80 %).

Проведение предварительного раскисления металла в печи низкопроцентным ферросилицием (при мартеновском способе производства) допускается только при выплавке высоколегированных сталей с целью снижения требуемого перегрева металла перед выпуском.

Также следует учитывать возможность восстановления кремния из шлака (или кислой футеровки ковша) при раскислении и легировании стали сильными раскислителями (алюминий, титан и др.). Восстановление кремния возможно также и углеродом металла при его вакуумировании (или обработке нейтральным газом). Поэтому такие операции следует проводить только в ковше с основной футеровкой при минимальном количестве печного шлака.

## **2.4 Окисление и восстановление марганца**

### **2.4.1 Влияние марганца на свойства стали**

Марганец растворяется в железе в любых соотношениях. С примесями металла марганец может образовывать различные химические соединения, наиболее важными из которых являются  $MnO$  (в шлаке),  $MnS$  (в металле и шлаке) и  $Mn_3C$  (в металле).

В готовой стали марганец в большинстве случаев является полезной примесью, поэтому применяется для раскисления и легирования металла.

Марганец как раскислитель в количестве 0,25-0,50 % содержится практически во всех марках углеродистой стали, причем в кипящей стали марганец обычно является единственным раскислителем. Кроме раскисления, добавки марганца в металл способствуют уменьшению вредного влияния серы на свойства стали. Марганец, имея высокое химическое сродство к сере, связывает серу в сульфид  $MnS$  ( $t_{пл} = 1640^\circ C$ ), который при кристаллизации металла выделяется в виде твердых, случайно расположенных включений, приносящих во много раз меньше вреда, чем  $FeS$ . Для проявления положительного влияния марганца необходимо иметь в стали соотно-

шение содержаний марганца и серы  $[Mn]/[S]$  не менее 20-22. Именно поэтому содержание марганца в большинстве углеродистых и низколегированных сталях составляет 0,3-0,5 %.

Марганец как легирующий элемент повышает прочность (пределы прочности и текучести), прокаливаемость (глубину прокаливания), износостойкость и упругость стали, но несколько снижает пластичность (относительное удлинение и ударную вязкость), поэтому, в зависимости от требуемых эксплуатационных свойств, он широко применяется для легирования конструкционных, пружинно-рессорных, износостойких и других сталей.

## 2.4.2 Поведение марганца в сталеплавильных процессах

Марганец имеет высокое сродство к кислороду, поэтому в условиях сталеплавильных процессах легко окисляется, особенно при умеренных температурах с образованием монооксида марганца  $MnO$ .

Окисление марганца, особенно в начале процесса, положительно отражается на ходе плавки, однако избыточное количество образующегося  $MnO$  может иметь отрицательные последствия:

Положительное влияние	Отрицательное влияние
1. Улучшается тепловой баланс плавки; 2. Оксид марганца $MnO$ , образующийся в результате окисления марганца, способствует снижению вязкости и поверхностного натяжения шлака. Разжижение шлака облегчает растворение флюсов и ускоряет получение однородного шлака, а снижение поверхностного натяжения – облегчает изолирование металла от воздействия атмосферы (азот), а также минимизирует вспенивание. 3. $MnO$ , появляющийся в начале плавки вместе с кремнеземом, связывают последний в силикаты марганца, что снижает разрушающее действие $SiO_2$ на основную футеровку (в начале плавки до растворения основных флюсов).	1. Оксид марганца $MnO$ , образующийся в результате окисления марганца, оказывает разрушающее действие на кислую футеровку в результате образования силикатов; 2. Наличие большого количества $MnO$ в шлаке основного процесса ведет к перерасходу основных флюсов и увеличению количества шлака, что повышает потери железа с оксидами и корольками в шлаке; 3. Повышение $MnO$ в шлаке выше 45 % приводит к образованию гетерогенных шлаков, не способных выполнять свои положительные функции

Марганец вносится в сталеплавильную ванну в основном с компонентами металлошихты: чугуном и ломом. В зависимости от содержания марганца в чугуне и ломе и их соотношения, содержание марганца в исходной шихте изменяется в широких пределах: от 0,3-0,5 до 1,0-1,5 % и более. На большинстве предприятий России это содержание не превышает 0,3-0,4 %. Учитывая положительное влияние окисления марганца на ход основных сталеплавильных процессов, желательно более высокое содержание марганца в металлошихте (до 1 %), однако его внесение в металлошихту в виде отдельного компонента экономически нецелесообразно, поскольку большая часть марганца в сталеплавильных процессах безвозвратно теряется со шлаком в виде  $MnO$ .

Марганец, содержащийся в металлошихте, окисляется кислородом различных источников по реакциям:



Все приведенные реакции протекают с выделением тепла, при этом с ростом температуры запас свободной энергии ( $\Delta G^\circ$ ) рассматриваемых систем увеличивается. Это свидетельствует о возможности протекания при высоких температурах обратного процесса – восстановления марганца из шлака (железом, углеродом, кремнием и др.).

Поведение марганца в сталеплавильных процессах, помимо температуры и состава металла, определяется составом и свойствами шлака – основностью и окисленностью. Причем, учитывая окислительный характер сталеплавильных процессов и относительно постоянный температурный уровень, определяющее влияние на полноту окисления марганца оказывает тип шлака.

Монооксид марганца, обладающий основными свойствами, в кислых шлаках в значительной степени взаимодействует с  $SiO_2$ , например, по реакции  $2(MnO) + (SiO_2) = (MnO)_2 \cdot SiO_2$ . Это приводит к снижению активности  $MnO$  в шлаке и более полному его окислению (на 90-95 %).

В основных процессах, характеризующихся формированием шлаков основностью по  $CaO/SiO_2$  более 2, по мере растворения основных флюсов (извести и известняка)  $CaO$  вытесняет  $MnO$  из силикатов, в результате чего активность монооксида марганца в шлаке резко повышается, и создаются условия для его восстановления в металл (степень окисления в зависимости от условий изменяется от 70 до 85 %).

Таким образом, при прочих равных условиях в кислом процессе марганец окисляется легче и более полно, чем при основных условиях плавки.

Кроме основности шлака, на процессы окисления и восстановления марганца большое влияние оказывает также окисленность шлака: чем выше окисленность шлака, тем полнее окисляется марганец и тем более высокая температура требуется для его восстановления.

Содержание марганца в металле по ходу плавки изменяется, подчиняясь следующим общим закономерностям. Марганец начинает окисляться с самого начала плавки, но максимальная скорость окисления обычно наблюдается к концу процесса окисления кремния. Окисление основного количества марганца завершается в первой половине плавки в кислородных конвертерах и в первой трети периода плавления в мартеновских печах. При этом, в заданных условиях плавки, чем больше концентрация марганца в шихте, содержание оксидов железа в шлаке и выше температура, тем больше скорость окисления марганца, и наоборот.

Окисление марганца протекает до достижения состояния равновесия реакции  $[Mn] + (FeO) = (MnO) + Fe$ , после которого содержание марганца в металле по ходу процесса может оставаться неизменным при постоянстве внешних условий или изменяться в сторону увеличения или уменьшения в зависимости от характера изменения внешних условий – температуры, окисленности ванны, шлакового режима и т.п. Повышение температуры способствует увеличению содержания марганца в металле, так как реакция его окисления экзотермическая. Повышение же количества

шлака и окисленности ванны (и шлака) приводят к смещению равновесия реакции вправо и снижению содержания марганца в металле.

В конце плавки обычно температура ванны повышается, а количество шлака увеличивается несущественно, поэтому в случаях незначительного изменения содержания FeO в шлаке концентрация марганца в металле в конце плавки повышается. Это наблюдается при содержании углерода в металле 0,2-0,3 % и более. Если содержание углерода в металле очень низкое (не более 0,05-0,07 %), то вследствие резкого повышения содержания FeO в шлаке концентрация марганца в металле снижается (несмотря на дополнительное повышение температуры, неизбежное при выплавке низкоуглеродистой стали).

Итоговое содержание марганца в металле в конце плавки зависит от многих факторов, главными из которых являются содержание марганца в исходной шихте, шлаковый режим плавки и концентрация углерода в металле. Влияние этих и некоторых других факторов можно учесть при помощи формулы, справедливой для случая одношлакового сталеплавильного процесса:

$$[Mn] = 100 \cdot \Sigma Mn_{ш} / (g_M + L_{Mn} \cdot g_{ш}),$$

где  $[Mn]$  – остаточное содержание марганца в металле, %;

$\Sigma Mn_{ш}$  – количество марганца в исходной шихте, кг/100 кг (%);

$g_M$  – количество (выход) жидкого металла, кг/100 кг (%);

$g_{ш}$  – количество шлака, кг/100 кг (%);

$L_{Mn}$  – коэффициент распределения марганца между шлаком и металлом, выраженный отношением  $(Mn)/[Mn]$ .

Коэффициент распределения  $L_{Mn}$  может изменяться в очень широких пределах в зависимости от температуры и окисленности шлака (рисунок 8). Так, самые высокие значения  $L_{Mn}$  (более 50) наблюдаются в начале плавки, когда низкая температура (1400-1500 °С) и высокое содержание FeO (15-20 % и более).

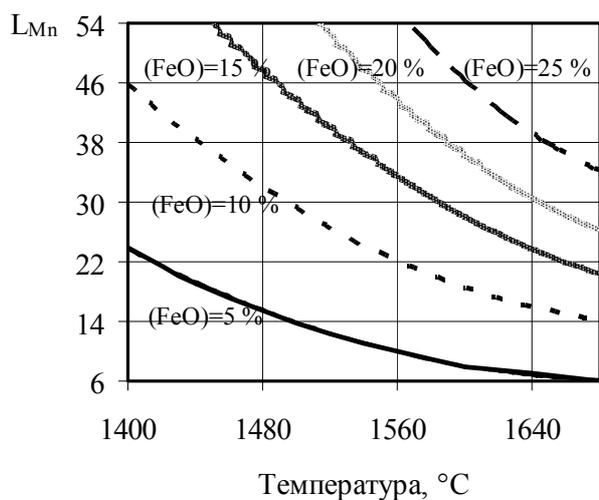


Рисунок 8 – Зависимость коэффициента распределения марганца ( $L_{Mn}$ ) от температуры и окисленности шлака в основном сталеплавильном процессе

К концу плавки ввиду повышения температуры (1600 °С и более) и снижения содержания FeO в шлаке (8-12% при концентрации углерода в металле не менее 0,15-0,20 %) значения  $L_{Mn}$  снижаются до 10-20. Однако при выплавке стали с 0,05-

0,07 % углерода содержание FeO в шлаке в конце плавки снова повышается до 15-20 % и более, что приводит к увеличению  $L_{Mn}$  до 25-35 и выше.

Кроме рассмотренных факторов на степень окисления марганца влияет шлаковый режим плавки: количество шлака и режим его скачивания. Например, в основном скрап-рудном мартеновском процессе вследствие обильного скачивания шлака в начале процесса в металле сохраняется не более 10-20 % марганца, содержащегося в исходной шихте. При выплавке такой же стали в кислородных конвертерах в одношлаковом режиме в металле сохраняется до 25-30 % марганца.

### 2.4.3 Обеспечение заданного содержания марганца в готовой стали

В большинстве случаев остаточное содержание марганца в металле бывает значительно меньше заданного (кроме передела высокомарганцовистого чугуна в кислородных конвертерах). Заданное содержание марганца в готовой стали обычно обеспечивается введением его в металл в виде марганецсодержащих сплавов (ферромарганца, силикомарганца, металлического марганца и др.) при выпуске плавки (раскисление и легирование стали). Проведение этой операции в сталеплавильном агрегате нецелесообразно по причине повышенного угара (окисления) марганца.

Повышение содержания марганца в металле возможно также путем восстановления его из оксидов, вводимых в сталеплавильный агрегат (в шлак) в виде марганецсодержащих рудных материалов (марганцевой руды, агломерата и др.) – прямое раскисление-легирование. Эффективность прямого раскисления-легирования металла марганцем может достигать 50 % при следующих условиях:

- хорошее промежуточное скачивание шлака (количество остаточного шлака менее 3-4 %), обеспечивающее термодинамические условия для восстановления марганца по реакции  $(MnO) + [Fe] = [Mn] + (FeO)$  или  $(MnO) + [C] = [Mn] + \{CO\}$ ;
- остаточное содержание углерода в металле не менее 0,1 %, обеспечивающее снятие переокисленности шлака по реакции  $[C] + (FeO) = [Fe] + \{CO\}$ .

При использовании прямого раскисления-легирования необходимо учитывать эндотермичность реакции восстановления марганца: введение 1 % марганцевой руды в ванну вызывает ее охлаждение на 40-45 °С.

## 2.5 Окисление и восстановление фосфора

### 2.5.1 Влияние фосфора на свойства стали

С железом фосфор образует фосфиды  $Fe_3P$ ,  $Fe_2P$ ,  $FeP$  и  $FeP_2$  из которых в жидком железе устойчивым является  $Fe_2P$  (температура плавления ~ 1365°C), а в затвердевшем металле может находиться и  $Fe_3P$  (температура плавления ~1170°C). В металле фосфор также образует соединение с марганцем – фосфид марганца  $Mn_5P_2$ , и алюминием – фосфид алюминия  $AlP$ .

С кислородом фосфор образует ряд соединений, но характерным для сталеплавильных процессов является пентаоксид  $P_2O_5$  (фосфорный ангидрид), температура плавления которого 569 °С, а температура кипения 590 °С. Вследствие низкой температуры кипения фосфора (280°C) и фосфорного ангидрида (590°C) в жидком ме-

талле фосфор и в жидком шлаке  $P_2O_5$  могут находиться только в виде соединений, имеющих температуру кипения выше температуры ванны. Такими соединениями являются в металле фосфиды железа, а в шлаке – фосфаты кальция и железа.

Фосфор отрицательно влияет на многие свойства стали уже при содержаниях более 0,005-0,010 %. Отрицательное влияние фосфора на свойства стали связано в основном с тем, что он имеет неограниченную растворимость в жидком железе, но плохо растворяется в твердом железе, особенно в аустените ( $\gamma$ -Fe), а также значительно увеличивает интервал кристаллизации, в результате чего при затвердевании возникает сильная ликвация фосфора. В итоге, фосфор в виде фосфидов, имеющих сравнительно низкую температуру плавления, затвердевает в последних порциях металла и концентрируется в межосных пространствах дендритов и по границам зерен. Располагающиеся в межзеренном пространстве хрупкие прослойки, богатые фосфором, снижают пластические свойства металла, особенно ударную вязкость при низких температурах, что называют «хладноломкостью» стали.

Наличие фосфора также ухудшает прочность нагретого металла (красноломкость) и его свариваемость, что может являться причиной образования горячих трещин при непрерывной разливке, а также повышенной отсортировке металла по результатам ультразвукового контроля (УЗК) в результате плохого заваривания пустот в слитках и литых заготовках при обработке давлением. Кроме того, фосфор, совместно с серой и кислородом, повышает анизотропию (неодинаковость свойств в различных направлениях – от греч. *ánisos* – неравный и *trópos* – направление) прочностных свойств проката.

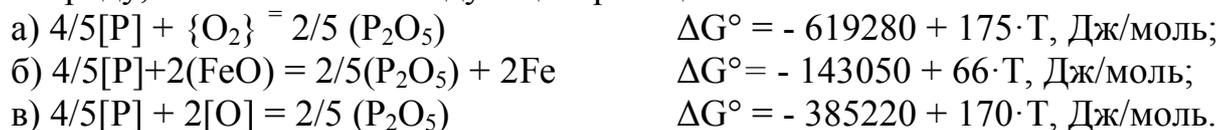
При этом фосфор повышает предел текучести и временное сопротивление разрыву, а также улучшает стойкость стали к коррозии в атмосферных условиях. Однако это положительное влияние незначительно (по сравнению с отрицательным) и используется только в некоторых конструкционных сталях (автоматные, атмосферостойкие и др.), в которых фосфор является легирующим элементом.

Таким образом, в подавляющем большинстве случаев фосфор является вредной примесью, поэтому его удалению из металла уделяется большое внимание.

### **2.5.2 Поведение фосфора в сталеплавильных процессах и условия дефосфорации металла**

Основным источником фосфора в металлошихте является передельный чугун, при производстве которого (в восстановительных условиях доменной плавки) практически весь фосфор (содержащийся в шихте) переходит в металл. Поэтому, в зависимости от качества сырья доменной плавки, содержание фосфора в чугуне изменяется от 0,05 до 2,5 %. Некоторое количество фосфора может попасть в шихту из лома, а также из ферросплавов.

Растворенный в металле фосфор, имея значительное химическое сродство к кислороду, окисляется по следующим реакциям:

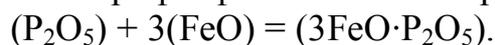


Во всех случаях окисление растворенного в металле фосфора сопровождается выделением тепла. Знак «плюс» перед энтропийными членами в уравнениях свободной энергии свидетельствует о том, что при повышении температуры могут создаться благоприятные условия для восстановления фосфора из шлака в металл.

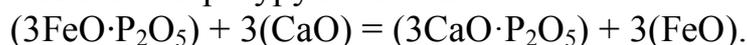
Учитывая термическую неустойчивость пентаоксида фосфора, необходимым условием удаления фосфора в шлак кроме окислительной атмосферы, является образование в шлаке фосфатов железа и кальция. При этом полнота удаления фосфора из металла определяется не столько уровнем окисленности ванны и температурой, сколько прочностью образующихся в шлаке фосфатов.

В *кислых шлаках* вследствие избытка  $\text{SiO}_2$  образование фосфатов кальция получает ограниченное развитие, а фосфаты железа ( $3\text{FeO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $2(\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ) при высоких температурах непрочны. В результате оказывается, что при работе под такими шлаками фосфор, перешедший в шлак при относительно низких температурах в виде фосфатов железа, обратно восстанавливается из шлака в металл при повышении температуры. В результате при работе под кислыми шлаками фосфор практически полностью остается в металле. Коэффициент распределения фосфора  $L_p = (P)/[P]$  составляет 1-3, поэтому на практике считают, что в кислых процессах удаления фосфора из металла не происходит.

В *основных шлаках* при низких температурах начала плавки дефосфорация также начинается с образования трифосфатов железа по реакции



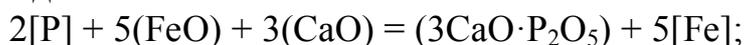
Также могут образовываться такие фосфаты железа, как, например  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $2(\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ . Так, при низких температурах (до  $1450^\circ\text{C}$ ) и наличии окисленного шлака ( $\text{FeO}$  более 20-25 %) в начале мартеновской плавки, даже при основности менее 1 ед., коэффициент распределения фосфора между шлаком и металлом достигает величины более 100 ед. По мере растворения флюсов и повышения основности шлака, происходит замещение ионов железа в фосфатах на ионы кальция с образованием прочных фосфатов кальция, например, трифосфата кальция, имеющего наибольшую устойчивость и температуру плавления



При высокой основности шлака, кроме  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  образуются  $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ .

В итоге, удержание фосфора в шлаке при повышенных температурах осуществляется за счет образования прочных фосфатов кальция, при этом активность  $\text{P}_2\text{O}_5$  в шлаке существенно снижается. Поэтому на конечных стадиях плавки дополнительным условием обеспечения процесса дефосфорации металла является наличие в шлаке свободного  $\text{CaO}$ , способного образовывать фосфаты кальция, прочно удерживающие фосфор в шлаке.

Таким образом, суммарные реакции дефосфорации металла в условиях основной плавки имеют вид:



Все вышеприведенные реакции являются экзотермическими и имеют значительный тепловой эффект.

Таким образом, основными условиями, обеспечивающими успешное удаление фосфора из металла в сталеплавильных процессах, являются:

1) наведение гомогенного шлака высокой основности. Оптимальная основность конечного шлака, обеспечивающая наилучшую дефосфорацию металла для мартеповского процесса (без продувки ванны кислородом), обычно колеблется в пределах 2,5-2,8, а для кислородно-конвертерного процесса с верхней подачей дутья 3,0-3,5. Высокий предел основности для конвертерного способа связан с более благоприятными условиями формирования шлака: высокая температура реакционной зоны, хорошее перемешивание ванны, повышенное содержание оксидов железа;

2) окислительная среда, обеспечивающая высокую окисленность металла и шлака. Чем выше окисленность шлака, тем больше при постоянстве других условий величина  $L_p$ , и наоборот. Это связано с тем, что, во-первых, FeO принимает непосредственное участие в процессе дефосфорации; во-вторых, FeO ускоряет растворение извести в шлаке; в-третьих, FeO разжижает шлак. Однако, рассматривая влияние окисленности шлака на дефосфорацию следует учитывать, что содержание FeO в основном определяется концентрацией углерода в металле, которая всегда регламентирована, поэтому возможности по регулированию FeO в шлаке ограничены;

3) наличие низкофосфористых шлаков, для чего необходимо проведение скачивания фосфористого шлака (особенно при переделе фосфористых чугунов) и наведение нового известково-железистого шлака, присадками соответствующих шлакообразующих;

4) невысокая температура, влияние которой в основном проявляется через термодинамику процесса: реакция дефосфорации экзотермическая, поэтому с повышением температуры при постоянстве других условий значение  $L_p = (P)/[P]$  снижается, то есть дефосфорация металла ухудшается. Обратное влияние температуры на удаление фосфора заключается в том, что с повышением температуры становится возможным повышение содержания CaO и увеличение основности шлака без нарушения его гомогенности (при этом  $L_p$  возрастает). Однако, если наведен гомогенный шлак с оптимальными значениями основности, то с повышением температуры удаление фосфора из металла ухудшается.

По ходу плавки в любом сталеплавильном агрегате трудно обеспечить оптимальные значения всех рассмотренных выше факторов. Так, в начале плавки при высокой концентрации FeO в шлаке не удастся получить высокую основность шлака ввиду низкой температуры, не позволяющей получить гомогенный шлак нужного состава. В конце плавки, когда повышение температуры позволяет получить высокую основность, исключается сохранение в шлаке высокого содержания FeO, кроме случаев выплавки низкоуглеродистой стали. Основность шлака и его количество являются теми параметрами шлакового режима, изменение которых для решения задачи десульфурации металла возможно в наибольшей степени. В целом в сталеплавильных процессах складываются благоприятные условия для удаления фосфора, однако трудоемкость этого процесса зависит от качества шихты и требований к готовой стали.

Несмотря на существующие классификации сталей по качеству, в том числе и по содержанию фосфора, спрос на стали содержащие менее 0,010-0,015 % фосфора постоянно растет, что является общей тенденцией к ужесточению требований к

уровню и стабильности свойств металла. Кроме того, повсеместное применение непрерывной разливки стали, ограничивает содержание фосфора в металле на уровне 0,015 %.

При выплавке таких высококачественных сталей необходимо учитывать, что во время раскисления-легирования неизбежно некоторое повышение концентрации фосфора в металле в результате внесения его ферросплавами и частичного восстановления из шлака (рефосфорации). Степень рефосфорации определяется расходом ферросплавов и местом проведения раскисления-легирования стали. Наибольшую опасность представляет проведение раскисления в сталеплавильном агрегате, где развитие процесса рефосфорации провоцируется понижением основности и окисленности шлака при введении в металл раскислителей, которые, частично окисляясь, обогащают шлак кислыми оксидами и снижают концентрацию FeO. При раскислении стали в ковше, степень обратного восстановления фосфора из металла в шлак зависит от количества печного шлака, попадающего ковш при выпуске, и футеровки ковша (при кислой (шамотной) футеровке, вследствие взаимодействия с основным шлаком, основность последнего дополнительно снижается). Поэтому для снижения рефосфорации раскисление-легирование стали проводят в ковше с основной футеровкой при минимальном количестве печного шлака, а также используют присадки основных флюсов в ковш на выпуске. Поэтому, во избежание получения некондиционной стали, содержание фосфора в металле на выпуске должно быть менее заданного содержания в готовой стали (обычно на 0,005-0,010 % в зависимости от степени легирования). В связи с этим при выплавке высококачественной стали нередко возникает необходимость снижения содержания фосфора в металле перед раскислением-легированием до 0,005 %.

Для одношлакового режима плавки (без обновления шлака) остаточное содержание фосфора в металле [P] можно определять по формуле

$$[P] = 100 \cdot \Sigma P_{\text{ш}} / (g_{\text{м}} + L_{\text{р}} \cdot g_{\text{ш}}),$$

где  $\Sigma P_{\text{ш}}$  – содержание фосфора в шихте, %;

$g_{\text{м}}$  – выход жидкого металла, кг/100 кг металлошихты (%);

$g_{\text{ш}}$  – количество образующегося шлака, кг/ 100 кг (%).

При нормальном шлаковом режиме плавки величины  $L_{\text{р}}$  и  $g_{\text{ш}}$  в основном зависят от содержания кремния и фосфора в металлошихте и конечной концентрации углерода в металле [C] (таблица 2).

Таблица 2 – Показатели дефосфорации металла при различных условиях проведения сталеплавильного процесса в одношлаковом режиме

Чугун	[C], %	$L_{\text{р}}=(\text{P})/[\text{P}]$	$g_{\text{ш}}$ , %	[P], %
Малофосфористый чугун (менее 0,1 % P; 0,5-0,8 % Si)	>0,15	20-35	13-16	0,010-0,015
	<0,05	35-45	15-20	0,005-0,010
Малофосфористый чугун (0,1-0,2 % P; 0,5-0,8 % Si)	>0,15	25-40	13-16	0,020-0,025
	<0,05	40-50	15-20	0,010-0,015
Высокофосфористый чугун (1,8-2,5 % P; 0,3-0,4 % Si)	>0,15	90-110	20-25	0,10-0,15
	<0,05	150-175	25-30	0,04-0,06

Таким образом, одношлаковый режим дефосфорации металла при помощи обычных известково-железистых шлаков обеспечивает получение высококачественной стали только при использовании чугунов с содержанием фосфора до 0,1 %. В других случаях дефосфорацию металла необходимо вести, по крайней мере, в двухшлаковом режиме, что удлиняет и усложняет сталеплавильный процесс.

## 2.6 Поведение серы в сталеплавильных процессах

### 2.6.1 Влияние серы на свойства стали

Сера имеет неограниченную растворимость в жидком железе и незначительную в твердом - 0,0001 % при нормальной температуре.

Во время кристаллизации и при дальнейшем охлаждении металла весь избыток серы выше пределов растворимости выделяется в виде сульфидов железа  $\text{FeS}$  ( $t_{\text{пл}} \sim 1190^\circ\text{C}$ ) и окисульфидов железа  $\text{FeO}\cdot\text{FeS}$  ( $t_{\text{пл}} \sim 985^\circ\text{C}$ ). Легкоплавкие сульфиды при затвердевании стали кристаллизуются в последнюю очередь и располагаются по границам зерен в виде тонких пленок, ослабляя межзеренную связь, что является основной причиной отрицательного влияния серы на свойства стали:

- сера ухудшает прочность стали при высоких температурах ( $>1000^\circ\text{C}$ ), то есть вызывает «красноломкость» стали (потеря пластичности), что связано с размягчением (или расплавлением) сульфидных пленок и ослаблением межзеренной связи в «горячем металле». Красноломкость стали может стать причиной образования «горячих» трещин на слитках и литых заготовках, а также привести к появлению рванин, трещин и других поверхностных дефектов на прокате;

- сера снижает механические свойства стали (пластичность, характеризуемую относительными удлинением и сужением, а также ударную вязкость) при низких температурах (менее минус  $30^\circ\text{C}$ ), то есть вызывает «хладноломкость» стали. Это связано с тем, что находящиеся по границам зерен сульфидные и окисульфидные включения имеют относительно низкую прочность (повышенную хрупкость), особенно при низких температурах;

- сера ухудшает свариваемость стали, что препятствует завариванию внутренних усадочных пустот металла во время прокатки, вследствие чего повышается отсортировка металла по сплошности (по результатам ультразвукового контроля);

- сера вызывает анизотропию свойств проката, а также ухудшает электротехнические, антикоррозионные и другие свойства стали.

Таким образом, сера является одной из самых вредных примесей стали, снижающей механическую прочность и свариваемость стали, а также многие другие ее свойства.

Некоторое ослабление отрицательного влияния серы на свойства стали оказывает марганец (см. п. 2.4.1), который связывает серу в тугоплавкие сульфиды  $\text{MnS}$  ( $t_{\text{пл}} \sim 1640^\circ\text{C}$ ). Более эффективна в этом отношении обработка металла кальцием, который связывает серу в прочные не растворимые в жидком железе сульфиды кальция, в результате чего значительная часть  $\text{CaS}$  удаляется из металла, а оставшиеся сульфиды кальция ( $t_{\text{пл}} \sim 2000^\circ\text{C}$ ) равномерно распределяются по объему металла в виде включений глобулярной формы, оказывая минимальное воздействия на

свойства металла. Снижение отрицательного влияния серы на свойства стали также достигается при раскислении-легировании стали редкоземельными металлами, благодаря образованию тугоплавких сульфидов и оксидов типа  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .

В целом для уменьшения отрицательного влияния серы на свойства стали необходимо:

1. Максимально возможно снижать содержание серы в готовом металле;
2. Обеспечивать глобулярную форму сульфидных и окисульфидных включений, и их равномерное распределение в металле.

## **2.6.2 Поведение серы в сталеплавильных процессах и условия десульфурации металла**

Сера в сталеплавильных процессах образует различные соединения, способные переходить как в газовую, так и в шлаковую фазы.

*Удаление серы в газовую фазу*

В процессе окислительного рафинирования сера может переходить в газовую фазу по реакциям:

- а)  $[\text{S}] + 2[\text{O}] = \{\text{SO}_2\}$  на границе раздела «газ-металл» в пузырях  $\text{CO}$ ;
- б)  $(\text{S}) + 2(\text{FeO}) = 2[\text{Fe}] + \{\text{SO}_2\}$  на границе «газ-шлак» в пузырях  $\text{CO}$ ;
- в)  $[\text{S}] + \{\text{O}_2\} = \{\text{SO}_2\}$  на границе «газ-металл» (при контакте металла с атмосферой);
- г)  $(\text{S}) + \{\text{O}_2\} = \{\text{SO}_2\}$  на границе «газ-шлак».

Направление протекания указанных реакций определяется, в основном, содержанием серы в металле  $[\text{S}]$ , шлаке  $(\text{S})$  и газовой фазе  $\{\text{SO}_2\}$ , а также окислительным потенциалом участвующих фаз. Главными факторами при этом являются концентрация сернистого ангидрида в печном пространстве  $\{\text{SO}_2\}$  и серы в ванне. В процессах без использования топлива (конвертерный процесс), концентрация  $\text{SO}_2$  в отходящих газах (в пузырях  $\text{CO}$ , зарождающихся в металле) незначительна, поэтому в этих условиях происходит непрерывный переход серы из ванны в газовую фазу. В сталеплавильных процессах с использованием топлива (мартеновский процесс и др.) окисление серы и ее удаление в газовую фазу возможно только когда печь отапливается чистым по сере топливом. В противном случае, если печь отапливается сернистым топливом (мазутом), возможно протекание реакции в направлении поглощения серы из газовой фазы.

На практике, при переделе низкосернистой шихты и использовании качественного топлива, степень удаления серы не превышает 5 % (от исходного содержания в шихте). Степень удаления серы с газом может достигать 10 % при использовании сернистой шихты (0,05-0,07 % S в шихте), а при использовании сернистого топлива возможен обратный процесс – переход серы из газовой вазы в металл (через слой шлака).

Таким образом, удаление серы в газовую фазу при окислительном рафинировании (даже при благоприятных условиях) не обеспечивает заметной десульфурации металла, результаты которой определяются, прежде всего, взаимодействием металла со шлаком.

### *Перераспределение серы между металлом и шлаком.*

В условиях сталеплавильных процессов сера может находиться в шлаке в виде сульфидов кальция, магния, марганца и железа. При этом, задачей десульфурации является связывание серы в нерастворимые в металле сульфиды – CaS и MgS, из которых наиболее прочным соединением является сульфид кальция.

Согласно традиционной схеме, удаление серы из металла в шлак протекает по следующим стадиям:

1. Диффузия серы, находящаяся в металле в виде сульфида железа, к границе раздела «металл-шлак» с последующим переходом сульфида из металла в шлак по реакции  $[FeS] = (FeS)$ ;

2. Связывание серы в шлаке в прочные и нерастворимые в металле сульфиды кальция по реакции  $(FeS) + (CaO) = (CaS) + (FeO)$  с последующей диффузией сульфидов в объем шлака.

Суммарная реакция десульфурации металла в сталеплавильных процессах имеет вид



Термодинамический анализ суммарной реакции удаления серы показывает, что для улучшения десульфурации металла необходимо:

– повышение содержания свободного CaO в шлаке, что достигается за счет увеличения основности шлака;

– снижение содержания FeO в шлаке, которое определяется в основном концентрацией углерода в металле.

Эффективность распределения серы между металлом и шлаком традиционно оценивается коэффициентом распределения  $L_s = (S)/[S]$ . При этом остаточное содержание серы в металле можно определять по формуле

$$[S] = 100 \cdot \Sigma S_{ш} / (g_m + L_s \cdot g_{ш}),$$

где  $\Sigma S_{ш}$  - содержание серы в шихте, %;

$g_m$  - выход жидкого металла, кг/100 кг металлошихты (%);

$g_{ш}$  - количество образующегося шлака, кг/ 100 кг (%).

### **2.6.3 Влияние параметров сталеплавильного процесса на эффективность десульфурации**

**1) Влияние температуры** на распределение серы между металлом и шлаком может быть прямым и косвенным. Прямое влияние связано с экзотермическим тепловым эффектом суммарной реакции десульфурации, поэтому при постоянстве других условий с повышением температуры десульфурация ухудшается. Однако это влияние несущественно из-за небольшой величины теплового эффекта реакции ( $\Delta H^\circ = 42 \text{ кДж/моль}$ ).

Косвенное влияние температуры проявляется в том, что с ее повышением ускоряется формирование шлака (растворение флюсов) и диффузионные процессы в нем, а также появляется возможность увеличения основности шлака без потери его жидкоподвижности. Поэтому в реальных сталеплавильных процессах с повышением

температуры десульфурация улучшается (при сопоставимых условиях и гомогенном состоянии шлака).

**2) Повышение реакционной поверхности между металлом и шлаком** ускоряет десульфурацию в результате упрощения диффузионных стадий процесса, что особенно актуально для серы, являющейся поверхностно активным элементом, имеющим повышенную концентрацию на поверхности раздела фаз. Поэтому применение таких методов ведения плавки, которые обеспечивают увеличение поверхности контакта металла со шлаком (активизация кипения ванны, искусственное перемешивание металла со шлаком, вдувание в металл тонкоизмельченных порошкообразных реагентов и т. п.) ускоряет удаление серы.

**3) Влияние состава металла** на распределение серы проявляется через изменение активности серы в металле, характеризуемой коэффициентом активности  $f_s$  (для бесконечно-разбавленного раствора), и концентрацию растворенного кислорода [%O]. Как видно из рисунка 9, углерод и кремний повышают активность серы в жидком металле образуя соединения с железом, а марганец уменьшает ее, связывая серу в сульфиды марганца, растворимые в железе.

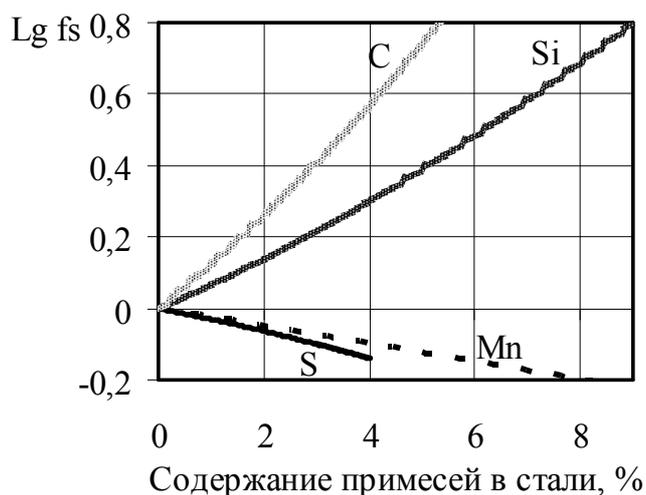


Рисунок 9 – Зависимость  $Lg f_s$  от концентрации примесей стали

Наибольшее влияние на десульфурацию в процессе окислительного рафинирования оказывает углерод, поскольку его концентрация достаточно велика, а степень влияния на  $f_s$  максимальна. Кроме того, высокая концентрация углерода ограничивает окисленность металла и шлака, чем также способствует протеканию реакции обессеривания. Поэтому, при наличии высокоосновного гомогенного шлака, десульфурация лучше протекает в области высоких содержаний углерода.

Непосредственное влияние кремния и марганца на процесс десульфурации по ходу плавки практического значения не имеет, что связано с их интенсивным окислением (в самом начале процесса), а также равносильным и разнонаправленным влиянием на активность серы. При этом необходимо учитывать косвенное влияние марганца в металле: более высокому [Mn] соответствует высокое содержание в шлаке основного оксида –  $MnO$ , который участвует в переводе серы в шлак и ускоряет растворение в шлаке  $CaO$ , то есть способствует получению высокоосновного гомогенного шлака.



Таким образом, максимальная степень удаления серы основным окислительным шлаком обеспечивается при наведении гомогенного шлака максимальной основности (до 3,5-4,5 ед.) при концентрации в нем кремнезема до 10-15 %. Однако, если содержание CaO в шлаке повышается присадками флюсов (извести или известняка) по ходу плавки, то концентрация кремнезема, определяемая содержанием кремния в металлошихте, регулируется (в сторону понижения) только частичным скачиванием шлака, что не всегда приемлемо с технологической точки зрения. Повышение же основности шлака до 4 ед. и более при  $(\text{SiO}_2) > 15\%$  возможно только при  $(\text{CaO}) > 50-55\%$ , что ведет к повышению вязкости шлака (вплоть до перехода его в гетерогенное состояние) и ухудшению результатов десульфурации вследствие замедления диффузионных процессов.

Влияние окисленности шлака на десульфурацию металла двойственно. С одной стороны, наличие FeO в шлаке ускоряется растворение CaO флюса и получение гомогенного высокоосновного шлака (разжижает шлак), что улучшает десульфурацию. С другой – повышенное содержание FeO смещает равновесие реакции удаления серы в обратном направлении, что ведет к снижению  $L_s$ . Как показывает практика сталеплавильных процессов, повышение окисленности шлака (при постоянстве других факторов) существенно ухудшает результаты удаления серы (рисунок 11). Окислительные условия проведения современных сталеплавильных процессов не позволяют навести шлак низкой окисленности (содержание FeO в сталеплавильных шлаках составляет обычно от 5 до 30 % в зависимости от типа процесса, периода плавки и содержания углерода), поэтому в них не удастся получить значение  $L_s$  более 10 даже при высокой основности шлака. Поэтому в мартеновском и кислородно-конвертерном процессах, а также в окислительном периоде плавки в дуговых электросталеплавильных печах, условия десульфурации металла неблагоприятны.

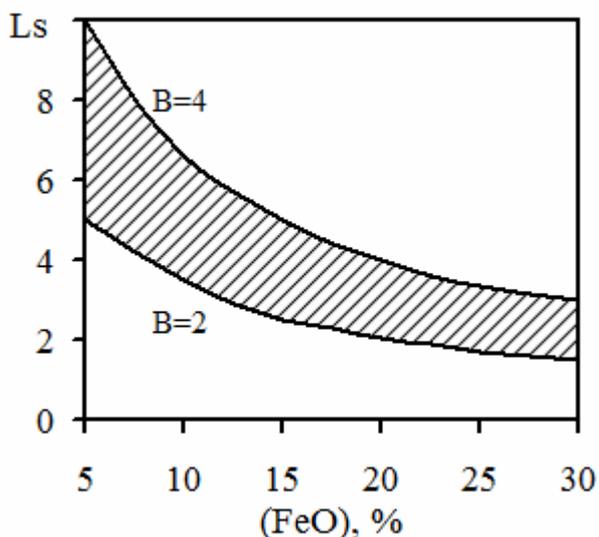


Рисунок 11 – Влияние содержания FeO в шлаке на коэффициент распределения серы  $L_s$  между шлаком и металлом ( $B$  – основность шлака  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ )

Реализация потенциальных возможностей основного окислительного шлака по удалению серы зависит от скорости формирования шлака, то есть растворения в нем шлакообразующих (извести или известняка). Для ускорения процесса шлакообразования применяют плавиновый шпат, боксит и др. «разжижители» шлака.

Таким образом, даже в самых благоприятных условиях серопоглотительная способность основных окислительных шлаков остается низкой –  $L_s$  не превышает 10, а обычно изменяется в пределах 3-7 ед. Поэтому в условиях одношлакового сталеплавильного процесса (при количестве образующегося шлака в пределах 10-15%) степень удаления серы составляет обычно 30-50 %, то есть ее содержание в металле снижается по отношению к ее содержанию в металлошихте в 1,5-2 раза.

Более существенное удаление серы возможно только при наведении высокоосновного ( $B = 4-4,5$ ) восстановительного ( $FeO < 1 \%$ ) шлака, обладающий высокой серопоглотительной способностью ( $L_s = 50-100$ ). Но наведение таких шлаков, исходя из технологических особенностей сталеплавильных процессов, возможно только в условиях электродуговой плавки. Однако, это существенно удлиняет плавку электростали, поэтому в современном электросталеплавильном производстве, как правило, не используется.

Исходя из ограниченных возможностей по десульфурации металла основным окислительным шлаком в сталеплавильных агрегатах (при современной технологии), задачу получения низкого содержания серы в металле решают путем широкого использования внедоменной десульфурации чугуна при подготовке его к сталеплавильному переделу, а также путем ковшовой десульфурации выплавленной стали. В связи с повышением требований к качеству стали и разливкой ее на МНЛЗ, ковшовая десульфурация металла становится обязательным элементом сталеплавильной технологии.

Таким образом, основными условиями, необходимыми для успешного проведения десульфурации металла, являются:

- 1) наличие основных шлаков с высокой активностью  $CaO$ , что достигается введением в ванну извести ( $CaO$ ) или известняка ( $CaCO_3$ );
- 2) низкая окисленность металла и шлака (минимум ( $FeO$ ) и  $[O]$ ), определяемая условиями проведения плавки, температурой и остаточным содержанием углерода в металле;
- 3) низкая концентрация серы в шлаке, достигаемая скачиванием и наведением нового низкосернистого шлака;
- 4) большая площадь контакта металла с десульфурующим шлаком: достигается протеканием процесса обезуглероживания металла, продувкой ванны кислородом и инертным газом, а также за счет развитой площади пода сталеплавильных агрегатов;
- 5) высокая температура ванны, обеспечивающая высокую скорость диффузионных процессов и позволяющая наводить более основные шлаки.

### 3 Шихтовые материалы для выплавки стали

Шихта (нем. Schicht) – совокупность материалов (руда, флюсы, кокс, уголь и т.п.), перерабатываемых в металлургическом процессе.

Основными шихтовыми материалами, применяемыми в сталеплавильных процессах, являются компоненты металлошихты, флюсы, окислители и топливо. Их качество и технология использования определяют показатели сталеплавильного передела.

#### 3.1 Металлошихта

Основными компонентами металлической части шихты для выплавки стали являются:

- чугуны (жидкий или твердый);
- металлолом (лом черных металлов), в технической литературе используют термин «скрап» (от англ «scrap» - остатки);
- продукты прямого восстановления железа (металлизированные окатыши или брикеты);
- раскислители и легирующие материалы, в качестве которых используют ферросплавы и технически чистые металлы.

Основную часть металлошихты составляют чугун и стальной лом, причем их соотношение зависит от типа и технологических возможностей сталеплавильного агрегата и варианта сталеплавильного процесса, реализуемого в нем.

Расход металлошихты, составляющий обычно 1100-1150 кг/т жидкой стали, определяется соотношением компонентов металлошихты и их составом, а также технологическими параметрами плавки (вид окислителя, режим скачивания шлака и др.).

##### 3.1.1 Передельный чугун

Чугун для большинства сталеплавильных процессов является основной составляющей металлошихты, поэтому его химический состав и технология использования оказывают существенное влияние на показатели плавки.

В сталеплавильных процессах чугун может использоваться в жидком или твердом виде (в чушках). Эффективность сталеплавильного передела существенно повышается при использовании жидкого чугуна с максимальной температурой, поскольку при этом улучшается тепловой баланс плавки, ускоряется окислительное рафинирование и шлакообразование. Температура жидкого чугуна, заливаемого в сталеплавильный агрегат, в зависимости от условий его выплавки и транспортировки, составляет от 1250 до 1450 °С.

Составы выплавляемых чугунов отличаются большим разнообразием, в зависимости от перерабатываемого железорудного сырья и технологии доменной плавки. Обычно передельный (используемый для передела чугуна в сталь) чугун имеет состав, мас. %: С 4,4-4,6; Si 0,2-0,8; Mn 0,2-0,5; P < 0,3; S < 0,03. Принципиально все они могут быть переработаны в сталь, однако для получения лучших показателей

сталеплавильного передела к составу чугуна предъявляются определенные требования.

Благоприятным считается содержание кремния в чугуне в пределах 0,5-0,7 %. Увеличение его содержания улучшает тепловой баланс плавки (за счет выделения тепла при его окислении), однако ведет к повышению расхода флюсов (извести или известняка) и количества шлака, что сопровождается ростом потерь железа со шлаком и снижением стойкости футеровки, а также может являться причиной выбросов из сталеплавильного агрегата. Вместе с тем при очень низком (менее 0,2-0,3 %) содержании кремния замедляется шлакообразование (растворение флюсов), что ухудшает условия удаления вредных примесей (сера, фосфор) и, кроме того, может являться причиной повышенного содержания азота в стали.

Допустимое содержание марганца в чугуне составляет 0-2,5 % при благоприятном уровне 0,5-0,8 %. Наличие в первичных шлаках закиси марганца ускоряет растворение извести, ускоряет шлакообразование, что улучшает дефосфорацию и десульфурацию, а также уменьшает количество выбросов и повышает стойкость футеровки. Кроме того, наличие MnO снижает поверхностное натяжение шлака, который изолирует металл от воздействия атмосферы (азот). Однако большая часть марганца при окислительном рафинировании окисляется и безвозвратно теряется со шлаком в виде MnO, а повышение MnO выше 45% приводит к образованию гетерогенных шлаков, поэтому предельное содержание марганца в чугуне – 2,5 %. В настоящее время чугун выплавляют из низкомарганцовистых железорудных материалов, имеющих наибольшее распространение, что обеспечивает получение чугуна с содержанием марганца до 0,3 %. В этом случае, для разжижения шлака в нем повышают содержание оксидов железа или используют добавочные материалы – разжижители.

Содержание фосфора в чугуне не должно превышать 0,1-0,2 %, поскольку при большем его содержании для глубокой дефосфорации необходимо осуществлять обновление шлака, что увеличивает его количество и потери железа, а также удлиняет плавку и снижает ее энергетическую эффективность.

Учитывая неблагоприятные условия для удаления серы в окислительных сталеплавильных процессах, получение качественного металла с содержанием серы до 0,020 % возможно при ее содержании в чугуне не более 0,03-0,04 % серы. Повышение качества выплавляемого металла достигается при предварительной десульфурации чугуна различными реагентами: известь, кальцинированная сода, карбид кальция, магний и комплексные реагенты.

### **3.1.2 Металлолом**

Металлический лом для большинства сталеплавильных процессов является вторым по значимости компонентом металлошихты. В зависимости от технологии сталеплавильного передела его доля может составлять от 20-30 % (в конвертерных процессах) до 40-50 % (в мартеновском скрап-рудном процессе). В некоторых вариантах мартеновского процесса, а также при электродуговой плавке стали, доля лома может достигать 80-100 %.

Учитывая, что в составе лома рядовых марок сталей (низколегированных) содержание примесей невелико (по сравнению с чугуном), а маркировка лома различного состава проблематична, к лому предъявляется требование о недопустимости высокого содержания фосфора, серы, примесей цветных металлов и ржавчины. Перед подачей в сталеплавильные агрегаты металлический лом проходит подготовку с целью исключения попадания в шихту цветных металлов и обеспечения оптимальной крупности и плотности (резка, пакетирование). Максимальную крупность лома ограничивают с целью ускорения расплавления, сохранения футеровки и облегчения загрузки. Так, например, для конвертеров емкостью 100-350 т размер кусков лома не должен быть более  $0,3 \times 0,3 \times 1,0$  м, а пакетов лома не более  $0,7 \times 1 \times 2$  м. Кроме того, отдельно хранят и перерабатывают металлолом легированных марок сталей (средне и высоколегированных), что обеспечивает лучшее использование легирующих и минимизацию брака от возможного их попадания в состав сталей, для которых они являются нежелательными примесями.

В зависимости от происхождения, стальной лом подразделяют на оборотный (скрап и отходы собственного производства) и покупной (амортизационный). Наиболее качественным ломом считается оборотный, поскольку он имеет известный химический состав, минимальное количество примесей и ржавчины. Однако его количество при использовании непрерывной разливки стали, составляет не более 20-25 %, что вынуждает повышать долю чугуна в сталеплавильных процессах.

### **3.1.3 Продукты прямого восстановления железа**

Продукты прямого восстановления железа (или металлизированные материалы) со степенью металлизации более 90 % являются эффективными заменителями металлического лома в сталеплавильном производстве. Существенным достоинством таких материалов, получаемых непосредственно из железных руд высокой степени обогащения, является низкое содержание примесей цветных металлов, а также возможность их загрузки в процессе плавки (в отличие от лома). При этом, для эффективного использования в составе металлошихты, химический состав металлизированных материалов должен отвечать следующим требованиям: содержание железа  $> 85$  %; кислорода в виде FeO менее 2 %; серы менее 0,020 %; фосфора менее 0,05 %.

Производство металлизированных материалов (окатыши, брикеты) осуществляется в агрегатах, использующих технологии твердофазного восстановления из железорудных материалов взаимодействием с твердыми или газообразными восстановителями.

### **3.1.4 Раскислители и легирующие материалы**

Раскисление и легирование металла, заключающееся в доведении химического состава металла до требуемого, проводят, как правило, в ковше путем введения в металл необходимых элементов в виде ферросплавов (или технически чистых металлов). Поскольку эта операция является одной из заключительных стадий производства жидкой стали, к ферросплавам предъявляется ряд требований, основными из которых являются:

- максимальное содержание полезного элемента при минимальной концентрации вредных примесей, неметаллических включений и газов;
- температура плавления ниже, чем у раскисляемого (легируемого) металла.

## 3.2 Флюсы, окислители и топливо

### 3.2.1 Флюсы

При выплавке стали для образования шлаков требуемого состава и свойств используют специальные добавочные материалы – флюсы. В качестве флюсов в основных сталеплавильных процессах используются:

- известняк и (или) известь – для регулирования основности шлака;
- боксит, плавленый шпат и др. – для влияния на физические свойства шлака и скорость шлакообразования.

1) Известняк – горная порода, состоящая преимущественно из карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ). Качество известняка определяется содержанием  $\text{CaCO}_3$  (не менее 90-95 %) при минимальной концентрации  $\text{SiO}_2$  (менее 2-3 %), а также серы и фосфора. Кроме известняка, в качестве флюса применяют доломитизированный известняк, содержащий кроме  $\text{CaCO}_3$ , магнезию ( $\text{MgO}$ ) в виде  $\text{MgCO}_3$ . (содержание  $\text{MgO}$  составляет 5-10 % и более).

Использование известняка в качестве флюса в сталеплавильных процессах ограничивается значительным охлаждающим эффектом при диссоциации карбоната кальция. Поэтому его, главным образом, применяют в завалку плавки при производстве стали в мартеновских печах (скрап-рудным процессом), имеющих большую тепловую мощность, а также могут использовать в качестве охладителя конвертерной плавки.

Крупность известняка должна обеспечивать приемлемую скорость формирования основного шлака и минимальный вынос с отходящими газами. Поэтому для продолжительного мартеновского процесса допустимая крупность известняка, загружаемого в период завалки, составляет 10-150 мм, а для скоротечного конвертерного процесса – 10-50 мм. Нижний предел крупности обеспечивает минимальный вынос известняка с отходящими газами.

2) Известь – материал, получаемый при обжиге известняка в результате термической диссоциации карбоната кальция  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ . Качественная известь должна быть свежееобожженной, содержать более 90 %  $\text{CaO}$ , менее 3 %  $\text{SiO}_2$  и минимальное количество серы (менее 0,05-0,10 %). Применение такой извести в качестве флюса, оказывает менее заметное охлаждающее действие, по сравнению с известняком, поскольку не требует затрат на диссоциацию. Поэтому, при наличии производственных мощностей по обжигу, в современных сталеплавильных процессах в качестве основного флюса используют известь. Ее качество и эффективность применения зависит также от степени обжига и гидратации извести, оцениваемых величиной потерь при прокаливании (п.п.п.). Степень обжига характеризует завершенность диссоциации  $\text{CaCO}_3$  и влияет на охлаждающее действие извести. Степень гидратации извести характеризует глубину протекания реакции  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$  и свидетельствует о длительности хранения извести после обжига. Использование

гидратированной извести нежелательно в связи дополнительными затратами тепла на термическую диссоциацию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , внесения в ванну сталеплавильного агрегата водорода и увеличения пылевывоса (мелкий порошок гидрооксида кальция). Поэтому известь рекомендуется хранить в закрытых бункерах и использовать в течение суток.

Кусковая известь должна иметь крупность от 10 до 50 мм, что обеспечивает высокую скорость ее усвоения при минимальном уносе с отходящими газами.

3) Боксит – алюминиевая руда, состоящая из гидроксидов алюминия (20-60 %), оксидов железа (15-45 %) и кремния (3-20 %). Боксит в сталеплавильных процессах используют в качестве флюса, снижающего температуру плавления и вязкость основного шлака, повышения его жидкоподвижности и ускорения шлакообразования. Эффективность его применения повышается при минимальном содержании кремнезема (менее 10-12 %  $\text{SiO}_2$ ), серы и минимальной влажности, а также оптимальной крупности – 10-50 мм. Вследствие высокого содержания кремнезема, повышающего количество шлака и оказывающего разрушающее действие на футеровку, бокситы применяют только при отсутствии более эффективных разжижителей – плавикового шпата.

4) Плавиковый шпат (флюорит) – минерал, преимущественно состоящий из фторида кальция (80-95 %  $\text{CaF}_2$ ). При использовании плавикового шпата (с расходом до 1 % от массы металлошихты) повышается скорость растворения извести, что способствует формированию подвижного высокоосновного шлака. Эффективность его использования повышается при уменьшении содержания кремнезема (менее 5 %) и оптимальной крупности – 10-50 мм.

### 3.2.2 Окислители

Ускорение процессов окислительного рафинирования обеспечивается при использовании в сталеплавильных процессах окислителей:

– твердые окислители (железная руда, агломерат, железорудные окатыши, окалина, рудо-известковые брикеты и др.);

– газообразные окислители (сжатый воздух, кислород, смеси разного состава, включающие кислород, водяной пар, углекислый газ и т. п.)

1) Твердые окислители должны иметь высокое содержание оксидов железа, минимальное содержание кремнезема (не более 10 %  $\text{SiO}_2$ ), серы (до 0,05 %) и фосфора (до 0,1 %) при минимальной влажности (до 5 %) и содержании мелочи (менее 10-20 мм). Оптимальной крупностью твердых окислителей считается диапазон от 50 до 150 мм.

2) Газообразные окислители должны содержать максимальное количество кислорода и минимальное количество примесей, способных растворяться в металле, влияя на его химический состав и качество. Поэтому из всего разнообразия газообразных окислителей в современных сталеплавильных процессах применяют кислород различной степени чистоты:

– технический кислород, содержащий более 99,5 %  $\text{O}_2$  (менее 0,5 %  $\text{N}_2$ );

– технологический кислород, в котором содержание кислорода не менее 95 %.

Использование технического кислорода предпочтительно с точки зрения получения металла с минимальным содержанием азота, однако стоимость такого кислорода значительно повышается. Поэтому иногда считают рациональным применять технологический кислород (при выплавке рядовых сталей) или комбинировать его с техническим: в начале плавки применять дешевый технологический кислород, а в конце – технически чистый кислород.

### 3.2.3 Топливо

В сталеплавильных процессах в зависимости от варианта их реализации применяется самое разнообразное топливо, как по агрегатному состоянию так и по происхождению.

Агрегатное состояние	Естественное топливо	Искусственное топливо
Твердое	Каменный уголь, бурый уголь	Кокс, каменноугольная пыль, древесный уголь
Жидкое	Нефть	Мазут, каменноугольная смола
Газообразное	Природный газ	Коксовый, доменный, генераторный газ

Вид применяемого топлива определяется технологической сущностью процесса:

- для отопления мартеновских печей применяется комбинация газообразного (природный газ) и жидкого (мазут) топлива;

- при выплавке стали в двухванных сталеплавильных агрегатах используется преимущественно газообразное топливо;

- при классическом варианте кислородно-конвертерного процесса топливо непосредственно не используется, однако одним из вариантов повышения доли лома при конвертерной плавки является его подогрев, осуществляемый сжиганием газообразное, твердое или жидкое топливо (в конвертере или вне агрегата);

- в современном электросталеплавильном процессе для ускорения процесса плавления применяют газообразное топливо, сжигаемое в топливно-кислородных горелках, а также пылеугольное топливо, вдуваемое в ванну для вспенивания шлака.

Кроме того, в практике сталеплавильного производства широко применяют так называемые науглероживатели (карбюризаторы): графит, антрацит, угольную пыль и другие углеродсодержащие материалы. Их используют для создания необходимого запаса по углероду в металлошихте в начале плавки (графит, антрацит, кокс, электродный бой) или для корректировки содержания углерода в металле по ходу плавки или при ее выпуске.

Качество топлива (науглероживателей) и эффективность их использования повышаются с увеличением их теплотворной способности и содержания углерода (углеводородов) при минимальном количестве вредных примесей (серы).

#### 4 Контрольные вопросы для самопроверки

- 1 Что из себя представляет современная двухстадийная схема производства стали (сущность, последовательность превращений, исходные материалы и продукты)?
- 2 Перечислите свойства жидкой стали, оказывающие влияние на технологию плавки, и опишите их воздействие на ход и результаты сталеплавильного процесса.
- 3 Дайте классификацию сталей по способу производства, назначению, химическому составу, качеству и степени раскисленности.
- 4 Что из себя представляет сталеплавильный шлак, и каковы источники его образования?
- 5 Какое влияние оказывает шлак на ход и результаты сталеплавильных процессов и почему?
- 6 Перечислите химические свойства шлаков и объясните их сущность.
- 7 Перечислите физические свойства шлаков, объясните их сущность и влияние на сталеплавильный процесс.
- 8 Расскажите об условиях формирования шлака и перечислите общие принципы установления оптимального шлакового режима плавки.
- 9 Укажите термодинамические и кинетические особенности процессов, протекающих при выплавке стали.
- 10 Перечислите основные источники (виды) кислорода, принимающие участие в окислительном рафинировании металла, и укажите особенности механизма окисления примесей в зависимости от вида окислителя.
- 11 Расскажите о влиянии углерода на свойства стали и закономерностях его окисления в ходе сталеплавильных процессов.
- 12 Какое влияние оказывает окисление углерода на ход сталеплавильных процессов? Как и в чем оно проявляется?
- 13 Как определить возможности сталеплавильных процессов по удалению углерода – минимальное остаточное содержание углерода в стали?
- 14 Перечислите факторы, влияющие на скорость обезуглероживания, и объясните сущность их влияния.
- 15 Перечислите общие принципы достижения заданного содержания углерода в готовой стали.
- 16 Каким путем достигается синхронизация процессов обезуглероживания и нагрева металла?
- 17 Влияние кремния на свойства стали и закономерности его поведения в сталеплавильных процессах.
- 18 Как влияет окисление кремния на ход и результаты сталеплавильных процессов? Как обеспечивается заданное содержание кремния в готовой стали?
- 19 Влияние марганца на свойства стали и его поведение в сталеплавильных процессах.
- 20 Как влияет окисление марганца на ход и результаты сталеплавильных процессов? Как обеспечивается заданное содержание марганца в готовой стали?
- 21 Форма существования фосфора в металле и шлаке и его влияние на свойства стали.

- 22 Расскажите о закономерностях поведения фосфора в сталеплавильных процессах, и перечислите условия, необходимые для удаления фосфора из металла в шлак.
- 23 Какие факторы способствуют дефосфорации металла, и чем объясняется их влияние? Каковы пределы удаления фосфора в условиях сталеплавильных процессов?
- 24 Формы существования серы в продуктах сталеплавильного передела и влияние серы на свойства стали.
- 25 Расскажите о закономерностях поведения серы в сталеплавильных процессах, и перечислите условия, необходимые для удаления серы из металла.
- 26 Расскажите о влиянии параметров сталеплавильных процессов на эффективность десульфурации.
- 27 Перечислите шихтовые материалы, используемые для выплавки стали. Укажите основные требования, предъявляемые к ним.
- 28 Перечислите требования, предъявляемые сталеплавильным процессом к перепельному чугуна, и расскажите о влиянии температуры и химического состава чугуна на ход сталеплавильных процессов.
- 29 Какие требования предъявляются к металлолому и продуктам прямого восстановления железа, применяемым в качестве компонентов металлошихты при выплавке стали?
- 30 Чем определяется необходимость использования флюсов при выплавке стали?
- 31 Какие флюсы используют при выплавке стали, и какие требования к ним предъявляют?
- 32 Какие материалы используют в сталеплавильных процессах в качестве окислителей, и какие требования к ним предъявляют?
- 33 Перечислите виды топлив, используемых в сталеплавильных процессах.

## **Глава 2 Технологические основы выплавки стали**

Основными используемыми в настоящее время способами производства стали, действующими по классической двухступенчатой технологии, являются кислородно-конвертерный, электросталеплавильный и мартеновский.

Сущность всех сталеплавильных процессов, проводимых по двухступенчатой схеме, включающей доменную выплавку чугуна и передел его в сталь, заключается в окислительном рафинировании металла от примесей (кислородом из различных источников) с получением жидкой стали требуемой температуры. Учитывая общую окислительную сущность сталеплавильных процессов принципиальным отличием различных способов выплавки стали является состав источников тепла, обеспечивающих нагрев металла до заданной температуры. Это отличие, а также разнообразие используемых окислителей, во многом предопределяет состав металлошихты и вариант проведения сталеплавильного процесса. Так, в кислородно-конвертерном процессе, тепловой баланс которого определяется теплосодержанием металлошихты и теплом экзотермических реакций окисления, основным компонентом шихты является жидкий чугун. В электросталеплавильных процессах, помимо тепла экзотермических реакций, добавляется тепло от использования электрической энергии, а в мартеновских – от сжигания топлива, поэтому эти процессы могут проводиться при любом содержании чугуна, обеспечивающем получение требуемого состава стали. При этом, с активным вовлечением газообразного кислорода для проведения окислительного рафинирования (с середины XIX века н.э.), происходит сближение технологий выплавки стали в различных агрегатах, сопровождающееся изменением их конструкции и состава шихты. Эта тенденция особенно проявляется при эксплуатации современных электродуговых печей, работающих при повышенном расходе жидкого чугуна и газообразного кислорода, то есть по технологии, близкой к кислородно-конвертерному процессу.

Учитывая вышеизложенное, ниже рассмотрены два варианта сталеплавильных процессов – конвертерный и мартеновский, отличающиеся как по технологии проведения окислительного рафинирования, так и по тепловой работе (основным источникам теплогенерации и способам передачи тепла).

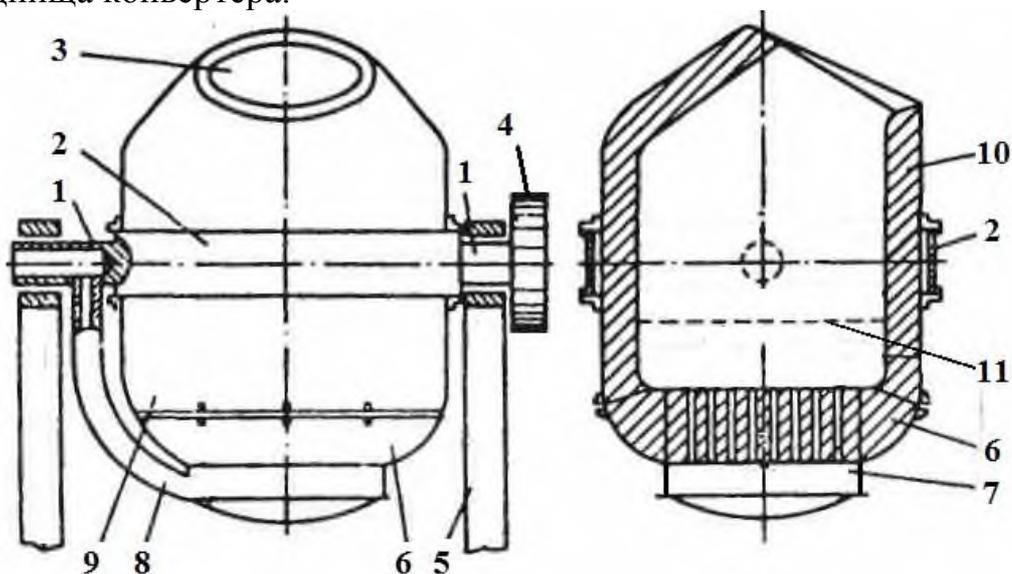
### **1 Конвертерное производство стали**

#### **1.1 Сущность конвертерного производства стали**

##### **1.1.1 Развитие конвертерного производства стали**

Конвертерный способ получения стали был предложен в 1856 году английским механиком Генри Бессемером и заключался в выплавке жидкой стали из жидкого чугуна без затрат топлива в результате окисления примесей металла кислородом воздуха. Разработанный в 1860 году Г. Бессемером агрегат для продувки чугуна воздухом, названный конвертером (от англ. *converter* – преобразователь; от лат. *con-vertō* – изменяю, превращаю), представлял собой вращающийся вокруг горизонтальной оси сосуд, состоящий из металлического кожуха, футерованного изнутри дина-

совым огнеупорным кирпичом (рисунок 12). Воздух для продувки подавался через шамотные фурмы (с отверстиями для подачи воздуха – соплами), вставленные в футеровку днища конвертера.



1 – цапфы; 2 – опорное кольцо; 3 – отверстие горловины; 4 – зубчатое колесо привода поворота; 5 – опорная станина; 6 – отъемное днище с фурмами; 7 – воздушная коробка; 8 – патрубок для подачи дутья; 9 – корпус конвертера; 10 – футеровка; 11 – уровень металла в спокойном состоянии

Рисунок 12 – Устройство конвертера с донным воздушным дутьем

Таким образом, *бессемеровский* процесс – процесс получения жидкой стали из чугуна в конвертере с кислой футеровкой (бессемеровский конвертер) в результате окислительного рафинирования металла кислородом воздуха, подаваемого снизу (через днище). При продувке кислород воздуха окисляет примеси чугуна, в результате чего он превращается в сталь, а тепло экзотермических реакций окисления и физическое тепло жидкого чугуна обеспечивают нагрев стали до температуры выпуска (~1600 °С).

Наличие кислой футеровки предопределяло работу бессемеровского конвертера с кислыми шлаками, поэтому бессемеровский процесс не позволял проводить удаление из металла серы и фосфора и применялся только для передела низкофосфористых чугунов. Эта проблема была решена англичанином Сиднеем Томасом, предложившим в 1878 году проводить окислительное рафинирование чугуна воздухом в конвертере с основной футеровкой (на основе доломита). Это позволило вести продувку при наличии высокоосновного шлака (наводимого присадками извести), что обеспечивало удаление фосфора и частично серы. Способ переработки высокофосфористых чугунов путем продувки воздухом снизу в конвертере с основной футеровкой получил название *томасовского*.

Конвертерные процессы с донным воздушным дутьем стали первыми способами производства жидкой стали в массовых количествах (применявшийся в то время пудлинговый процесс обеспечивал получение железа в тестообразном состоянии, а масса плавки в тигельном процессе обычно не превышала 50 кг). Основные досто-

инства и недостатки конвертерных процессов с воздушным дутьем представлены ниже.

Достоинства конвертерных процессов	Недостатки	
	Бессемеровский процесс	Томасовский процесс
1. Высокая скорость окислительного рафинирования – высокая производительность на единицу емкости агрегата и на одного трудящегося;	1. Повышенное содержание азота в стали (до 0,015–0,025 %), обусловленное его растворением в металле из воздушного дутья в процессе окислительного рафинирования – в результате бессемеровская и томасовская сталь обладают повышенной хрупкостью и склонностью к старению;	
2. Простота устройства конвертера – низкие капитальные затраты и расходы по переделу;	2. Невозможность переработки металлического лома из-за отсутствия внешних источников тепла и больших теплотерь с отходящими газами (25-30 %);	
3. Не требуется применения топлива.	3. Невозможность удаления серы и фосфора (кислая футеровка и шлак), что обуславливает высокие требования к составу шихты.	–

Сравнительный анализ эффективности окислительного рафинирования при донной продувке металла воздухом в бессемеровских и томасовских конвертерах показал, что недостатки этих процессов могут быть минимизированы при обогащении дутья кислородом, то есть путем уменьшения содержания в дутье азота, ухудшающего как тепловой баланс плавки, так и качество металла.

Так, применение дутья, обогащенное кислородом до 40 %, позволило на треть сократить продолжительность продувки, перерабатывать до 10–15 % лома и снизить концентрацию азота до 0,006–0,009 %. Однако дальнейшее увеличение концентрации кислорода в дутье привело к значительному сокращению стойкости днищ конвертера, вследствие возникновения у фурм зон высоких температур из-за протекания экзотермических реакций окисления составляющих чугуна. Это не позволило использовать кислородное дутье в бессемеровском и томасовском процессах. Повышение содержания кислорода в донном дутье до 50 % при сохранении стойкости футеровки достигалось при продувке металла смесями  $O_2-CO_2$  и  $O_2-H_2O_{пар}$ , однако эти варианты отличались повышенной стоимостью и не нашли широкого применения. Кислородное дутье в конвертерном производстве стали активно использовать только после разработки процесса продувки сверху, через водоохлаждаемую фурму.

Продувка металла в конвертере кислородом сверху была впервые реализована на заводах австрийской компании VOEST в городах Линце (в 1952 г.) и Донавице (в 1953 г.). Конвертерный процесс с продувкой кислородом сверху получил несколько названий:

- 1) LD-процесс (от нем. Linz Dusenferfahren – фурменный процесс в Линце или по первым буквам названий городов Linz и Donawitz);
- 2) BOP-процесс (от англ. Basic Oxygen Process – основной кислородный процесс);
- 3) кислородно-конвертерный процесс (в отечественной практике).

В период с 1955 по 1975 гг. бессемеровский и томасовский процессы были вытеснены кислородно-конвертерными процессами различных разновидностей.

## 1.1.2 Современный кислородно-конвертерный процесс

Кислородно-конвертерный процесс – это способ выплавки стали из жидкого чугуна с добавкой лома в конвертере с основной футеровкой путем продувки газообразным кислородом без дополнительного подвода тепла извне. Технологический процесс плавки осуществляется за счет химической теплоты экзотермических реакций и физического тепла, вносимого жидким чугуном.

Разнообразие химического состава перерабатываемого чугуна, а также требований к качеству выплавляемого металла, привело к возникновению многих разновидностей конвертерного способа производства стали:

- «классический» с верхней продувкой (через водоохлаждаемую фурму);
- с нижней (донной) продувкой (через донные фурмы);
- с комбинированной продувкой (одновременно сверху и снизу).

Для повышения доли перерабатываемого лома созданы варианты кислородно-конвертерных процессов с использованием дополнительных источников тепловой энергии в виде более полной утилизации тепла отходящих газов, использования газообразного, жидкого и твердого видов топлива.

Несмотря на разнообразие вариантов кислородно-конвертерных процессов, можно выделить следующие общие их достоинства и недостатки (по сравнению с мартеновским и электросталеплавильным процессами).

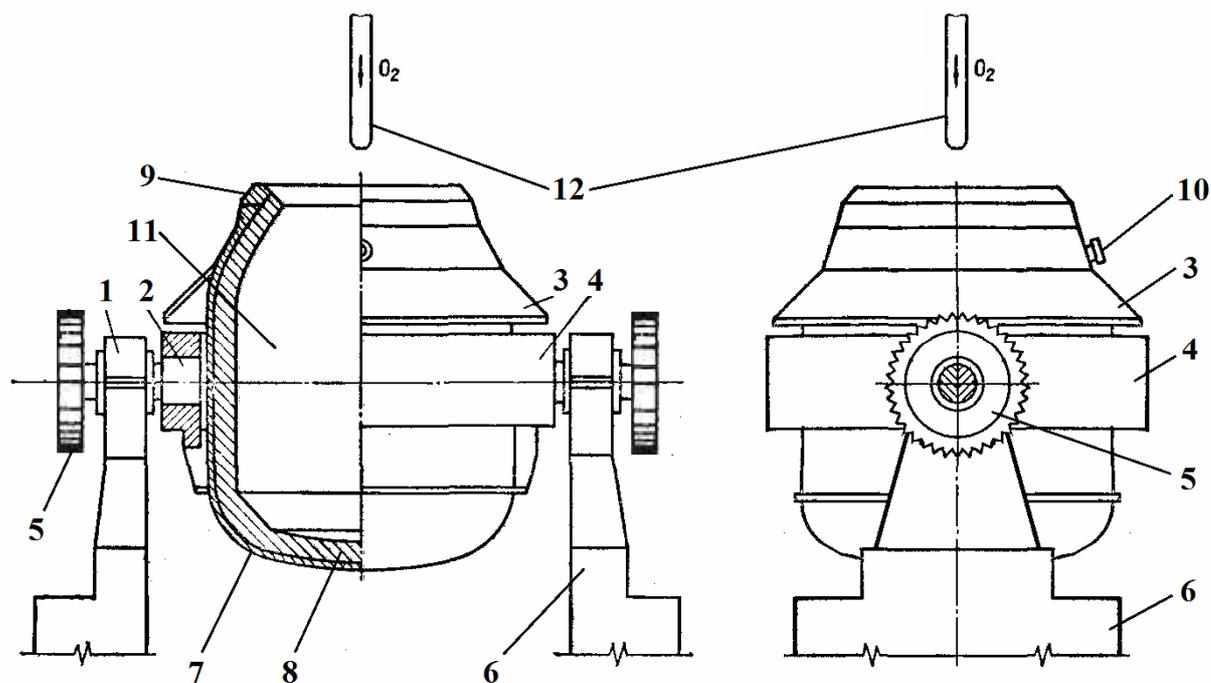
Достоинства	Недостатки
<ol style="list-style-type: none"><li>1. Более высокая производительность одного работающего сталеплавильного агрегата (часовая производительность мартеновских и электродуговых печей не превышает 100–150 т/ч, а у большегрузных конвертеров достигает 400–500 т/ч);</li><li>2. Более низкие капитальные затраты на сооружение цеха, что объясняется простотой устройства конвертера и возможностью установки в цехе меньшего числа плавильных агрегатов;</li><li>3. Меньше расходы по переделу, в число которых входит стоимость электроэнергии, топлива, огнеупоров, сменного оборудования, зарплат и др.;</li><li>4. Не требуется внешних источников тепла (топлива) для проведения процесса;</li><li>5. Высокая степень автоматизации и механизации производства, что улучшает условия труда и облегчает ведение процесса;</li><li>6. Ритмичность конвертерного процесса облегчает синхронизацию работы конвертеров с машинами непрерывной разливки стали (МНЛЗ).</li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Наличие высокотемпературной реакционной зоны, в которой протекают первичные и вторичные реакции окислительного рафинирования, создают условия для ионизации и растворения в металле азота, что повышает требования к «чистоте» кислородного дутья;</li><li>2. Образование большого количества отходящего газа (<math>\approx 70 \text{ м}^3/\text{т}</math>) с высокой концентрацией плавильной пыли (<math>100\text{--}150 \text{ г}/\text{м}^3</math>), что осложняет работу газоочистки;</li><li>3. Низкий выход годного вследствие повышенного угара примесей металлошихты, а также больших потерь металла с пылью (в отходящих газах), со шлаком и выбросами;</li><li>4. Ограниченные возможности по переработке металлического лома (обычно 22–28 % от массы металлошихты), обусловленные отсутствием внешних источников тепла;</li><li>5. Высокий удельный расход жидкого чугуна (более 800 кг/т стали), что связано как с низким выходом годного, так и ограничениями по переработке лома.</li></ol>

Несмотря на имеющиеся недостатки, высокие технико-экономические показатели кислородно-конвертерного процесса обусловили его бурное развитие и, в настоящее время, доля стали выплавляемой конвертерным способом превышает 60 %.

Среди всех разновидностей конвертерных процессов наиболее широкое распространение получил «классический» кислородно-конвертерный процесс с верхней продувкой.

## 1.2 Устройство кислородного конвертера с верхней продувкой

Кислородный конвертер представляет собой поворачивающуюся на цапфах емкость грушевидной формы, футерованную изнутри, и снабженную леткой для выпуска стали и отверстием сверху для ввода в полость конвертера кислородной фурмы, отвода газов, заливки чугуна, загрузки лома и шлакообразующих и слива шлака (рисунок 13). Вместимость (садка) действующих конвертеров составляет 50–450 т. В массу садки включают металлический лом, жидкий и твердый чугун, ферросплавы и железо, восстанавливаемое из руды, которую применяют в качестве окислителя.



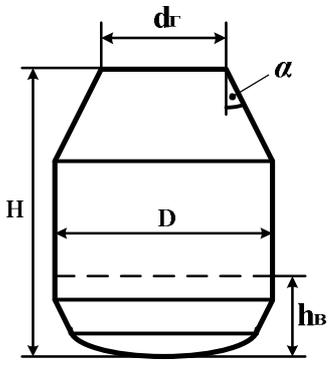
1 – опорный подшипник; 2 – цапфа; 3 – защитный кожух; 4 – опорное кольцо; 5 – ведомое зубчатое колесо привода поворота; 6 – опорная станина; 7 – корпус; 8 – футеровка; 9 – шлем; 10 – сталевыпускное отверстие; 11 – рабочее пространство; 12 – кислородная фурма (в нерабочем положении)

Рисунок 13 – Устройство кислородного конвертера с верхней продувкой

Рабочее пространство конвертера конструктивно состоит из трех частей:

- горловина – суживающаяся верхняя часть;
- цилиндрическая часть;
- днище, которое может быть либо сферическим, либо иметь суживающуюся коническую часть, к которой примыкает сферическое днище.

Размеры рабочего пространства конвертера, определяемые при проектировании, должны обеспечивать высокую интенсивность продувки без выбросов металла через горловину при минимальных капитальных затратах и высокой стойкости футеровки. Размеры некоторых конвертеров приведены ниже.

Емкость, т	Высота рабочего пространства Н, м	Диаметр рабочего пространства D, м	Отношение Н/D	Удельный объем, м <sup>3</sup> /т	Глубина ванны h <sub>в</sub> , м	Диаметр горловины d <sub>г</sub> , м	
100	7,65	4,00	1,90	0,96	1,50	1,65	
200	9,50	5,95	1,60	1,03	1,78	3,10	
300	9,27	6,55	1,41	0,87	1,90	3,43	

Повышение производительности конвертеров, достигаемое при высокой интенсивности продувки, провоцирует бурное течение процесса, сопровождающееся выбросами, которые уменьшают выход годной стали и требуют периодических остановок конвертера для удаления настывшей стали с горловины и входной части газоотводящего тракта (фартук и котел-утилизатор). Основные параметры, определяющие возможность работы конвертера без выбросов – это удельный объем (объем рабочей полости, приходящийся на 1 т жидкой стали, м<sup>3</sup>/т) и отношение высоты рабочего объема к его диаметру – Н/D.

**Удельный объем** должен находиться в оптимальных пределах. Если он недостаточен, то при продувке возникают выбросы вспенивающегося металла и шлака, количество которых увеличивается с повышением интенсивности подачи кислорода и уменьшением числа сопел. При избыточном удельном объеме неоправданно возрастают габариты конвертера и высота конвертерного цеха, теплоотдающая поверхность кожуха и теплопотери, расход огнеупоров на футеровку. Практика конвертерного производства показывает, что продувка металла без выбросов обеспечивается при объеме рабочего пространства конвертера, превышающем в 5-7 раз объем расплава в спокойном состоянии. Поэтому для современных конвертеров емкостью 100-450 т (при интенсивности продувки 150-250 м<sup>3</sup>/мин кислорода на одно сопло фурмы) величина удельного объема составляет 0,8-1,0 м<sup>3</sup>/т, причем она уменьшается при росте емкости конвертера.

Оптимальное соотношение **Н/D** для современных конвертеров емкостью 100-450 т составляет 1,35-1,90, понижаясь с ростом вместимости агрегатов. Последнее связано с тем, что расстояние от уровня ванны в спокойном состоянии до верха горловины, достаточное для предотвращения выбросов (при интенсивности продувки 150-250 м<sup>3</sup>/мин кислорода на одно сопло фурмы) составляет 6-8 м. При выборе величины Н/D необходимо учитывать ее влияние на эффективность процесса:

- уменьшение Н/D повышает вероятность выбросов, но улучшает условия эксплуатации футеровки (из-за ее удаления от высокотемпературной реакционной зоны) и процессы удаления серы и фосфора (из-за роста площади контакта «металл-шлак»);

- повышение Н/D снижает вероятность выбросов, но ведет к увеличению высоты здания цеха и капитальных затрат на его сооружение.

**Глубина ванны** жидкого металла в спокойном состоянии изменяется от 1,0 до 2,0 метров, возрастая с увеличением емкости конвертера и интенсивности продувки. Уменьшение глубины ванны менее 1 метра ведет к повышенному разгару футеровки днища вследствие приближения к нему высокотемпературной реакционной зоны, а увеличение глубины более 2 метров ухудшает тепло- и теплообменные процессы в ванне, замедляя плавление стального лома.

**Диаметр горловины** составляет обычно 40-60 % от диаметра цилиндрической части, увеличиваясь с емкостью конвертеров (100-400 т) от 1,5 до 4,5 м. При выборе диаметра горловины исходят из того, что она должна обеспечивать завалку стального лома в один прием (сокращение длительности плавки) при минимизации теплопотерь и подсосов воздуха из атмосферы. Исходя из этого, горловина не должна быть больше, чем это необходимо для загрузки шихты.

**Угол наклона стенок горловины** к вертикали должен составлять 20-25°, что обеспечивает минимальный абразивный износ футеровки при достаточном расширении цилиндрической части.

**Корпус** конвертера сварной (толщина 20-110 мм) глухо-донный или с отъемным днищем, что облегчает ремонт футеровки, но усложняет конструкцию крепления и жесткость корпуса в целом. Во избежание коробления под воздействием высоких температур верхнюю часть корпуса горловины укрепляют массивным шлемом, который в случае повреждения легко заменить. В нижней части горловины к корпусу приваривают защитный кожух, предотвращающий попадание выбросов металла и шлака на опорное кольцо и систему крепления конвертера.

**Опорное кольцо** через систему креплений воспринимает нагрузку от конвертера и передает ее через цапфы и опорные подшипники на фундамент. Система крепления конвертера компенсирует температурные деформации корпуса конвертера и предотвращает их передачу на опорное кольцо и цапфы, защищая последние от перекоса и повышенного износа опорных подшипников.

**Механизм поворота** служит для выполнения технологических операций конвертерной плавки (заливки чугуна, завалка лома, выпуск стали, слив шлака и др.), и обеспечивает вращение конвертера со скоростью от 0,1 до 1 об/мин. Механизм поворота может быть односторонним (для конвертеров до 100-150 т) и двусторонним (для большегрузных конвертеров), позволяющим более равномерно распределить нагрузки на опорное кольцо при повороте конвертера. Собственно механизм поворота современного конвертера состоит из нескольких электродвигателей и редукторов (4-8 шт), закрепленных на станине, то есть представляет собой навесной многодвигательный привод, что обеспечивает его компактность и надежность (даже при выходе из строя одного двигателя).

**Футеровка.** Футеровка конвертера работает в тяжелых условиях, подвергаясь воздействию высоких температур, физико-химического воздействия металла и шлака, термических напряжений, ударных воздействий и др. Футеровку выполняют двухслойной, состоящей из арматурного слоя толщиной 110-250 мм, примыкающего к корпусу (защита корпуса от прогара и уменьшение теплопотерь), и рабочего слоя, толщиной 500-750 мм. Арматурный слой выполняют из доломитового или магнези-

тохромитового кирпича, а рабочий – из огнеупорных материалов на основе доломита и (или) магнезита на связке из каменноугольной смолы или пека. Стойкость футеровки (рабочего слоя), измеряемая числом плавов от одного капитального ремонта до другого, определяется обычно износом шлакового пояса (центральная часть) и зависит от вида (способа производства) огнеупоров:

Вид огнеупоров	безобжиговые	термообработанные	обожженные с пропиткой смолой
Стойкость, плавов	400-700	800-900	
Расход, кг/т стали	4-5	2-3	

Чаще всего для кладки рабочего слоя применяют необожженные кирпичи из смолодоломита (35-37 % MgO, 45-65 % CaO) или смолодоломитомagneзита (50-8 % MgO, 12-45 % CaO), которые проще в изготовлении и дешевле. При этом, после выполнения рабочего слоя, производят обжиг футеровки до 1100-1200 °С, в ходе которого происходит коксование смолы и футеровка приобретает повышенную прочность, термостойкость и шлакоустойчивость (стойкость к химическому воздействию шлака).

Кроме качества огнеупоров на стойкость футеровки оказывают влияние технологические параметры процесса. Так, отрицательное влияние на стойкость футеровки оказывают следующие факторы:

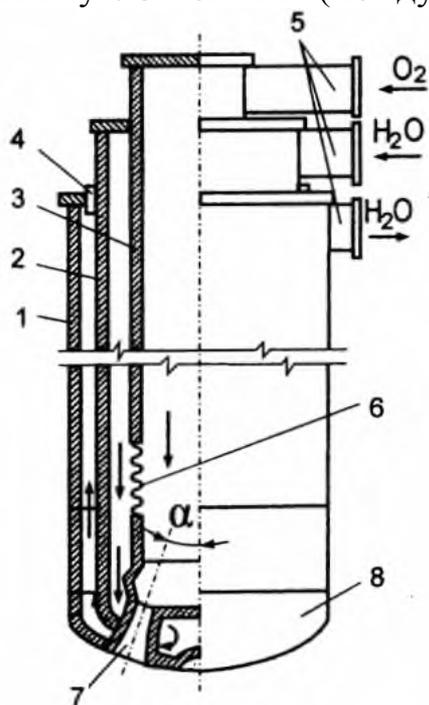
- повышение температуры (при выплавке низкоуглеродистых сталей), поскольку это вызывает размягчение огнеупоров и ускоряет их взаимодействие со шлаком;
- увеличение жидкотекучести и количества шлака;
- снижение основности шлака, вызывающее усиление взаимодействия кремнезема шлака с основными оксидами футеровки с образованием силикатов кальция и магния;
- повышение содержания оксидов железа, образующих с основными оксидами футеровки легкоплавкие ферриты кальция и магния;
- повышение содержания в металлошихте (чугуне) кремния, при окислении которого в начале продувки образуется кремнезем, реагирующий с основной футеровкой, и повышается количество шлака;
- повышение расхода сыпучих материалов и количества в них пустой породы;
- увеличение длительности интервалов между продувками, при которых происходит окисление коксовой пленки на поверхности футеровки (кислородом воздуха) и растрескивание (скалывание) огнеупоров под действием термических напряжений при охлаждении.

Интенсивность износа футеровки по ходу плавки максимальна в начальный период продувки, когда в шлаке повышенное содержание SiO<sub>2</sub> и FeO, и в конце плавки при повышенной температуре и окисленности шлака. Поэтому все мероприятия, связанные с уменьшением продолжительности этих двух периодов, приводят к повышению стойкости футеровки.

Разрушающее воздействие шлака на футеровку существенно снижается при повышении содержания магнезии до 8-12 %, поэтому в качестве шлакообразующих

часто применяют доломитизированную известь, обожженный доломит или магнетит. Однако главным мероприятием, обеспечивающим повышение стойкости футеровки, является систематическое горячее торкретирование футеровки или раздув шлака. Горячее торкретирование (факельное или полусухое) заключается в нанесении на изношенные участки кладки огнеупорной массы (с помощью торкрет-машины), приваривание которой обеспечивает восстановление футеровки. Раздув шлака, проводимый в конце плавки (после выпуска стали) азотом через верхнюю фурму, также обеспечивает ремонт футеровки в результате налипания шлака на поверхность кладки. Периодичность проведения операций по восстановлению футеровки зависит от ее текущего состояния. Регулярное применение для ремонта футеровки торкретирования или раздува шлака позволяет повысить стойкость футеровки до 5-10 тыс. плавов.

**Кислородная фурма конвертера** верхнего дутья выполнена из трех concentрично расположенных стальных труб и снабжена снизу медной головкой с соплами (рисунок 14). Полости, образованные трубами, служат для подачи кислорода, подвода и отвода охлаждающей воды. Наиболее часто применяют фурмы с центральной подачей кислорода, в зазоре между трубами при этом циркулирует охлаждающая вода. Для уменьшения термических напряжений, вызываемых различным удлинением труб, фурма оборудована компенсаторами (на трубах), либо подвижными сальниковыми уплотнениями (между трубами).



- 1–3 – стальные трубы;
- 4 – сальниковое уплотнение;
- 5 – патрубки для подачи кислорода и воды;
- 6 – компенсатор;
- 7 – сопло;
- 8 – головка фурмы.

Рисунок 14 - Фурма с центральной подачей кислорода

Головка (наконечник) фурмы, испытывающая максимальные тепловые нагрузки, делается сменной (стойкость до 250 плавов) и выполняется из меди, обладающей высокой теплопроводностью. Количество сопел в фурмах современных конвертеров составляет от 3 до 7, повышаясь с увеличением емкости конвертеров и интенсивности продувки. Увеличение количества сопел обеспечивает рассредоточение дутья по объему ванны и более «мягкую» продувку, а также позволяет повышать расход ду-

тъя при минимальном количестве выбросов. Для стабильного и полного усвоения кислорода дутья необходимо достаточное заглубление кислородных струй в объем ванны, для чего, расположенные в головке сопла по конструкции имеют форму сопел Лавалля, обеспечивающих формирование струй дутья с высокой кинетической энергией и скоростью. При высоте расположения фурмы над ванной 1-3 м, давлении кислорода перед фурмами 1-1,5 МПа и расходе дутья 200-300 м<sup>3</sup>/мин (через одно сопло), такая конструкция обеспечивает формирование кислородных струй со скоростью до 500 м/с, заглубляющихся в металл на 1-1,5 м. Число и диаметр сопел рассчитывают так, чтобы продувка шла без выбросов при требуемом расходе кислорода, интенсивность подачи которого в современных конвертерах изменяется от 2,5 до 5-7 м<sup>3</sup>/т·мин. Диаметр критического сечения сопел Лавалля составляет от 25 до 60 мм. Угол наклона оси сопел к вертикали ( $\alpha$ ) составляет 10-20°, повышаясь с увеличением количества сопел, что позволяет повысить степень рассредоточения дутья по объему ванны.

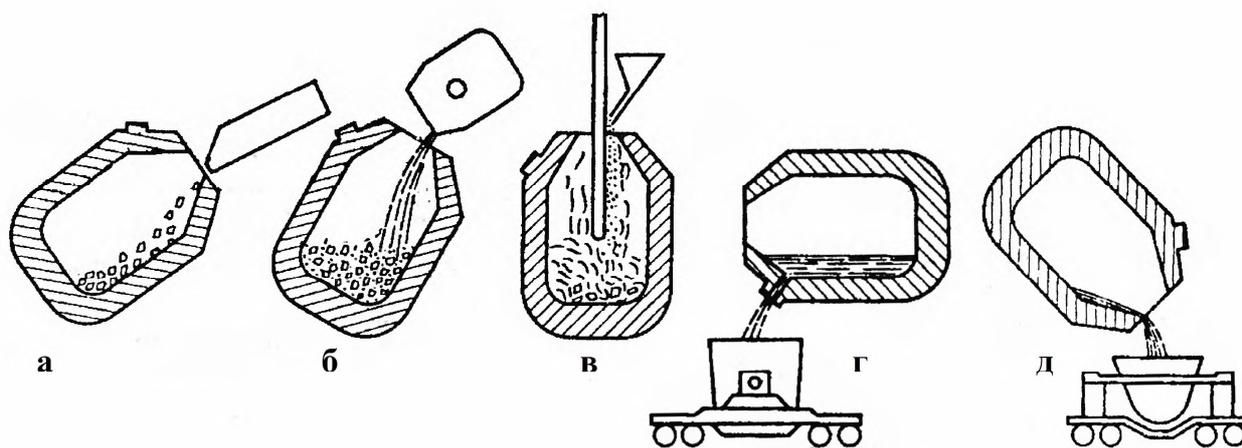
Фурма оборудована механизмом перемещения, обеспечивающим ее подъем и опускание при выполнении технологических операций плавки и по ходу продувки. Скорость подъема и опускания фурмы изменяется в пределах 0,1-1 м/с.

### 1.3 Технология кислородно-конвертерной плавки

При переделе низкофосфористых чугунов конвертерную плавку проводят в одношлаковом режиме (наиболее простой и распространенный вариант), а технологический цикл плавки состоит из следующих операций:

Наименование	Продолжительность, мин	Схематическое изображение на рисунке 15
Завалка лома	3-4	а
Заливка чугуна	3-4	б
Продувка	10-25	в
Замер температуры, взятие пробы и ожидание анализа	3-4	
Выпуск металла	5-10	г
Слив шлака	1-2	д
Осмотр и подготовка конвертера к очередной плавке, в т. ч. торкретирование	0-5	
Общая длительность цикла (плавки)	25-50	

До начала плавки проводят ее **шихтовку**, то есть определяют расходы материалов, обеспечивающие при данных условиях получение металла заданной массы, температуры, содержания углерода, фосфора и серы.



а – завалка лома; б – заливка чугуна; в – продувка;  
г - выпуска металла; д – слив шлака

Рисунок 15 – Схематическое изображение технологических операций конвертерной плавки

Плавку начинают с загрузки в конвертер лома. **Завалка лома** проводится в наклонном положении конвертера (на 40-60°) при помощи совка (рисунок 15, а), объем которого должен обеспечивать загрузку всего лома на плавку в один прием, что сокращает длительность этой операции. При использовании нескольких видов лома, в совке их располагают так, чтобы в конвертер сначала попадал легковесный лом, а затем тяжеловесный – это минимизирует разрушение футеровки при загрузке. Для равномерного распределения лома по днищу конвертер наклоняют в противоположную от загрузки сторону. Для ускорения шлакообразования после завалки лома в конвертер загружают часть извести (20-40 %) – эту операцию проводят в вертикальном положении конвертера с помощью автоматизированной системы дозирования.

**Заливка чугуна** (известного химического состава и температуры) в требуемом количестве, осуществляется через горловину наклоненного конвертера в один прием при помощи чугуновозного заливочного ковша соответствующей вместимости (рисунок 15, б). Перед заливкой чугуна, производят скачивание шлака, покрывающего зеркало металла в ковше.

После заливки чугуна конвертер поворачивают в вертикальное рабочее положение, в полость конвертера вводят фурму и начинают **продувку** (рисунок 15, в). В первой трети продувки в конвертер через горловину загружают оставшуюся часть извести и другие шлакообразующие (плавиковый шпат, твердые окислители и др.). Загрузка осуществляется по ходу продувки (без остановки продувки) порциями, не превышающими 1 % массы металла, во избежание переохлаждения ванны и нарушения нормального хода плавки.

В течение продувки протекают следующие процессы:

1) окисление составляющих жидкого металла (углерода, кремния, марганца, фосфора, железа и др.) с выделением тепла, расходуемого на расплавление лома и нагрев металла до требуемой температуры;

2) образование из продуктов окисления примесей металлошихты и шлакообразующих шлака, основность которого по ходу продувки возрастает до 3-4 ед.;

3) удаление в шлак фосфора (до 90-95 %) и серы (30-50 %);

4) формирование высокотемпературного потока газов, состоящего преимущественно из CO (менее 10-15 % CO<sub>2</sub>) и содержащего до 100-150 г/м<sup>3</sup> пыли (мелкодисперсных частиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.), который отводится через горловину конвертера и подвергается в дальнейшем дожиганию, охлаждению и очистке;

5) расплавление стального лома (завершается в течение первых 2/3 длительности продувки) и нагрев металла до заданной температуры (1580-1660 °С) за счет тепла экзотермических реакций окисления;

В зависимости от интенсивности подачи кислорода (2,5-7 м<sup>3</sup>/т·мин) и удельного расхода кислорода на процесс (45-55 м<sup>3</sup>/т) продувка продолжается 10 до 25 минут. Момент окончания продувки обычно определяют по израсходованию расчетного количества кислорода. К этому моменту металл должен быть нагрет до необходимой температуры и содержать заданное количество углерода, а содержание серы и фосфора в нем не должно превышать допустимых для данной марки стали пределов.

**Замер температуры металла и отбор проб на химический анализ** производят с помощью специального зонда (в вертикальном положении конвертера) или с помощью ручных пробоотборников и термопар (в горизонтальном положении конвертера). Если основные параметры плавки – содержание углерода и температура металла – находятся в заданных пределах, то приступают к выпуску металла и сливу шлака.

Если по содержанию углерода и (или) температуре металла имеются отклонения от заданных значений, то проводят **операции по коррекции плавки**:

Отклонение величин от заданных		Технологические операции по исправлению плавки
[С]	t <sub>м</sub>	
норм.	>	- охлаждение металла в конвертере путем присадки чистого лома, твердого чугуна, известняка или доломита; - охлаждение в ковше путем опускания в металл (на некоторое время) крупного куска металла (сляба) с продувкой инертным газом).
норм.	<	- додувка при повышенном положении фурмы с науглероживанием в ковше; - введение в ванну ферромарганца (или силикомарганца) и додувка; - нагрев в ковше на агрегате «печ-ковш».
>	норм.	- додувка с последующим охлаждением в ковше.
<	норм.	- науглероживание в ковше присадками молотого кокса (графита) на струю металла при его выпуске или жидким чугуном, заливаемым в ковш до начала выпуска.
>	<	- додувка до заданного содержания углерода с нагревом теплом экзотермических реакций (возможна присадка легкоокисляющихся ферросплавов).
>	>	- присадка твердых окислителей с последующей выдержкой; - додувка с последующим охлаждением в ковше.
<	<	- додувка с присадкой в конвертер чугуна или легкоокисляющихся ферросплавов и последующим науглероживанием в ковше (при необходимости); - науглероживание в ковше с последующим нагревом на агрегате «печь-ковш».
<	>	- охлаждение в конвертере или в ковше с последующим науглероживанием в ковше.

При выборе способа исправления плавки следует учитывать, что любая технологическая операция по корректировке плавки, проводимая в конвертере нежелательна, поскольку удлиняет цикл плавки и сбивает ритм производства, а также может влиять на качество металла (насыщение азотом и кислородом) и стойкость футеровки. Поэтому во избежание проведения додувки металла в конвертере, изначально ведут продувку на пониженное содержание углерода (на 0,03-0,05 % ниже заданного) с последующим науглероживанием в ковше, а операции по охлаждению плавки проводят только в ковше. Нагрев же металла до требуемого уровня в современных конвертерных цехах также проводят в ковше на агрегатах типа «печь-ковш».

После любой корректировки, проведенной в конвертере, снова отбирают пробы металла и шлака, измеряют температуру, и приступают к выпуску металла.

**Выпуск металла** из конвертера проводят через сталевыпускное отверстие (рисунок 15, г) в ковш. В процессе выпуска проводят раскисление и легирование стали (введением ферросплавов и алюминия в заданном количестве), поэтому для полного расплавления и равномерного распределения в объеме металла вводимых присадок длительность этой операции не должна быть < 5 мин (обычно 5-10 минут). Во избежание попадания в ковш конвертерного шлака, ухудшающего усвоение раскислителей и легирующих, проводят его «отсечку» механическим (например, забрасывая внутрь конвертера в конце выпуска специальные шары, выполняющие роль пробки) или пневматическим (подавая инертный газ в сталевыпускное отверстие снаружи) методами.

**Слив шлака** осуществляют в шлаковую чашу через горловину конвертера (рисунок 15, д), наклоняя его в противоположную от летки сторону.

**Осмотр и подготовка конвертера к очередной плавке** сводятся к осмотру и оценке состояния футеровки конвертера и наличия на горловине настывшей. При обнаружении дефектов футеровки проводят восстановление изношенных участков торкретированием (в зависимости от состояния футеровки торкретирование может проводиться каждую плавку или через 5-10 плавков). Повышение стойкости футеровки обеспечивается также нанесением на нее шлакового гарнисажа путем раздува шлака азотом.

## 1.4 Дутьевой режим плавки

### 1.4.1 Взаимодействие кислородной струи с жидкой ванной

Дутьевой режим плавки должен обеспечивать выполнение следующих основных требований:

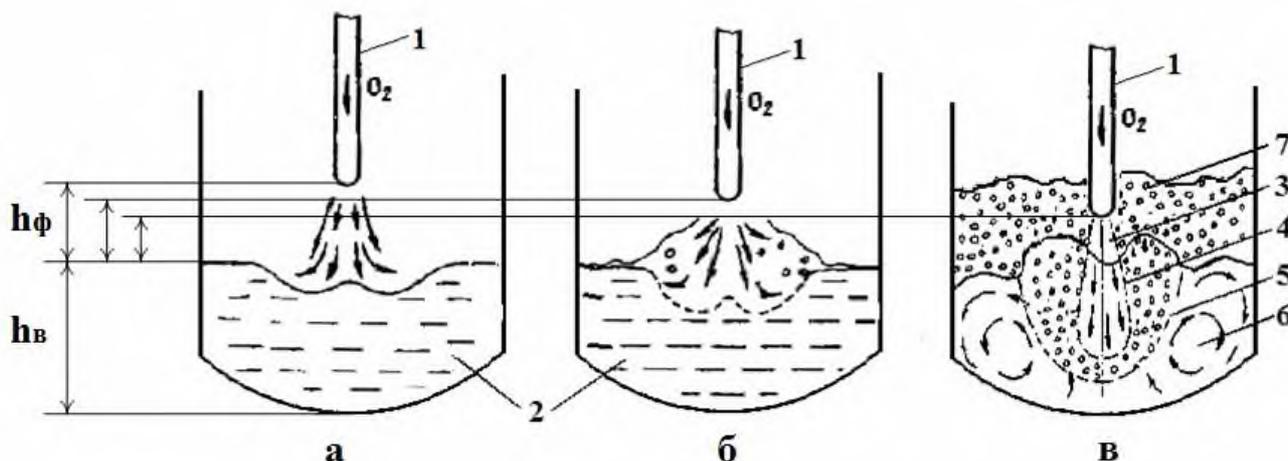
- высокая скорость окислительного рафинирования при наиболее полном и стабильном усвоении кислорода, а также минимальном образовании дыма;
- быстрое формирование основного шлака;
- отсутствие выбросов металла и шлака;
- минимальное содержание газов в конечном металле;
- максимальная стойкость футеровки.

Для выполнения этих требований необходимо одновременно с высокой интенсивностью продувки обеспечить максимальную поверхность контакта между кислородом дутья и металлом. Если при донной продувке это обеспечивается рассредоточенным расположением донных фурм, то при верхней продувке через водоохлаждаемую фурму равномерное распределение дутья по объему ванны осложняется по следующим причинам:

- конструкция фурмы не допускает ее заглубления в металл и для снижения вероятности прогара при продувке ее устанавливают над металлом на расстоянии не менее 0,8-1,0 м;

- для внедрения кислородной струи в металл на достаточную глубину (до 1 м), обеспечивающую высокое усвоение кислорода, необходимо обеспечивать формирование кислородных струй (выходящих из фурмы) со скоростью до 500 м/с и более.

Внедрение кислородной струи в металл сопровождается образованием реакционной зоны, форма и размеры которой определяются скоростью струи и вязкостью металла. Характерные варианты взаимодействия струи кислородного дутья с металлом приведены на рисунке 16.



1 – кислородная фурма; 2 – ванна «спокойного» металла; 3 – струя кислородного дутья; 4 – первичная реакционная зона; 5 – вторичная реакционная зона; 6 – зона циркуляции металла; 7 – газо-шлако-металлическая эмульсия

Рисунок 16 – Схема взаимодействия струи кислородного дутья с металлом при малой (а), средней (б) и высокой (в) кинетической энергии струи

При малой скорости струи в месте встречи с поверхностью металла (низкое давление кислорода в фурме или большое расстояние от поверхности металла) формируется реакционная зона в виде неглубокой открытой лунки без образования брызг металла (рисунок 16, а). В этом случае кислород дутья расходуется на поверхностное окисление металла (при отсутствии шлака в начале процесса), преимущественно по реакции  $(FeO) + 1/2 \{O_2\} = (FeO)$ . При наличии шлака кислород дутья окисляет шлак по реакции  $2(FeO) + 3/2 \{O_2\} = (Fe_2O_3)$ . Примеси металла окисляются под действием кислорода оксидов железа шлака. Степень усвоения кислорода металлом и скорость рафинирования при таком режиме продувки минимальны, поэтому в производственной практике не используются.

С увеличением скорости струи глубина реакционной зоны возрастает, и образуются волны с большими амплитудами колебания, приводящими к отрыву части жидкости от гребней волны и образованию брызг металла и шлака (рисунок 16, б). Использование кислорода в этом случае улучшается, но оно остается неполным. Поэтому в производственной практике такие режимы продувки используют только для ускорения растворения извести в начале окислительного рафинирования.

В производственных условиях при высокой скорости струи дутья образуется реакционная зона, глубоко проникающей в объем металла, и состоящая из двух зон – первичной и вторичной (рисунок 16, в).

Первичная реакционная зона представляет собой газовую полость ( $O_2$ ,  $CO_2$  и  $CO$ ), в которой полностью окисляются капли (брызги) металла. В результате протекания окислительных реакций температура в первичной реакционной зоне достигает  $2500-3000\text{ }^\circ\text{C}$ , а образующиеся при окислении металла шлаковые частицы (в основном оксиды железа) и газы ( $CO$  и  $CO_2$ ) выносятся во вторичную зону.

Вторичная реакционная зона представляет собой пространство, в котором окисление примесей металла протекает под действием кислорода оксидов железа, образовавшихся в первичной зоне, прежде всего  $FeO$ . Вследствие протекания эндотермической реакции окисления углерода  $[C] + (FeO) = \{CO\} + [Fe]$  и контакта вторичной зоны с основной массой относительно холодного металла температура в ней составляет не более  $2000-2200\text{ }^\circ\text{C}$ . Всплывание пузырьков монооксида углерода и шлаковых частиц обеспечивает интенсивное перемешивание металла во вторичной зоне и высокую степень удаления примесей металла, в том числе и углерода.

Восходящие потоки газа и шлака во вторичной реакционной зоне приводят к формированию циркуляционных потоков в прилегающих областях металла (зона б, рисунок 16, в), вследствие чего в реакционную зону вовлекаются новые порции металла, ускоряются тепло и массообменные процессы. Таким образом, в окислительный процесс, начавшийся в первичной реакционной зоне, вовлекается весь объем металла.

Интенсивный восходящий поток газов, образующихся при окислении углерода, приводит к вспениванию шлака и образованию над металлом газо-шлако-металлическую эмульсии (мелкие капли металла также присутствуют в объеме шлака). Вспенивание шлака, при котором газо-шлако-металлическая эмульсия занимает всю цилиндрическую часть конвертера над ванной, является обязательным условием нормального протекания операции продувки металла кислородом сверху, поскольку обеспечивает высокое усвоение кислорода, минимизирует попадание азота в металл из атмосферы, а также снижает вынос пыли с отходящими газами. При подъеме эмульсии до горловины начинаются выбросы, что является недопустимым режимом продувки.

Размеры реакционной зоны при верхней подаче дутья зависят от параметров дутьевого режима (давления кислорода, диаметра сопла, расстояния фурмы от поверхности ванны), текущего содержания углерода в металле и скорости его окисления. При малых скоростях окисления углерода, наблюдаемых в начале и конце плавки, длина реакционной зоны возрастает, а диаметр уменьшается. Повышение скорости окисления углерода приводит к обратному эффекту. Это связано с изменением

интенсивности восходящего потока газов (из CO и CO<sub>2</sub>), оказывающего сопротивление проникновению кислородной струи вглубь ванны.

Таким образом, условия взаимодействия кислородного дутья с ванной оказывает определяющее влияние на ход и результаты окислительного рафинирования. Наилучшие условия этого взаимодействия обеспечиваются только при оптимальном сочетании параметров дутья.

#### 1.4.2 Параметры дутьевого режима

Основными параметрами дутьевого режима, определяющими ход и результаты конвертерной плавки, являются: удельный расход кислорода, интенсивность подачи дутья (продувки) и продолжительность продувки, давление и чистота кислорода, положение (высота) фурмы над уровнем спокойной ванны.

**Удельный расход кислорода** изменяется в пределах от 45 до 58 м<sup>3</sup>/т стали, возрастая при увеличении содержания окисляющихся примесей в металлошихте (главным образом, в чугунах) и снижаясь при увеличении в ней доли стального лома, содержащего минимальное количество окисляющихся элементов. С повышением удельного расхода кислорода и емкости конвертера возрастает расход кислородного дутья на плавку.

**Давление кислорода** перед фурмой должно быть достаточным для создания кислородных струй со скоростью 450-500 м/с (и более), обеспечивающей их внедрение в металл и полное усвоение кислорода. Такие параметры струи обеспечиваются при давлении кислорода перед фурмой на уровне 1,0-1,5 МПа. Размеры выходных сечений сопел (типа Лавалея), преобразующих потенциальную энергию давления дутья в кинетическую, рассчитывают исходя из имеющейся глубины ванны и рабочей высоты расположения фурмы над ней.

**Высота расположения фурмы** для конвертеров различной вместимости и параметров продувки изменяется от 0,8 до 3,3 м. При ее увеличении, повышается стойкость фурмы, но уменьшается усвоение кислорода металлом из-за недостаточного заглубления кислородных струй. Поэтому для каждого конкретного случая подбирают оптимальную рабочую высоту расположения фурмы, изменяя ее по ходу продувки:

– для ускорения шлакообразования продувку начинают при повышенном положении фурмы (первые 2-4 мин), при котором уменьшается глубина внедрения струй в ванну, что обеспечивает насыщение шлака оксидами железа, повышающими жидкоподвижность шлака и ускоряющими растворение извести. Такой режим продувки называют «двухступенчатой продувкой»;

– для снижения вязкости и поверхностного натяжения шлака в середине продувки осуществляют кратковременный подъем фурмы (на 100-200 мм), что способствует насыщению шлака оксидами железа и предотвращает излишнее вспенивание и возникновение выбросов. Такой подъем фурмы особенно необходим при переделе низкомарганцовистых чугунов, когда в середине продувки наблюдается «свертывание» шлака (полная потеря жидкоподвижности), вызванное резким снижением содержания оксидов железа;

- в конце продувки фурму опускают ниже основного положения, что позволяет уменьшить окисленность шлака и металла, что снижает потери железа со шлаком;
- для дополнительного подогрева металла в период додувки (коррекции плавки) продувку ведут при повышенном положении фурмы, при которой тепло выделяется в результате окисления железа и дожигания части CO до CO<sub>2</sub> над ванной;
- при появлении выбросов: если выбросы появляются в начале плавки, когда шлак не сформировался, производят подъем фурмы (на 100-300 мм); если выбросы появляются при сформированном шлаке, фурму опускают без снижения или с одновременным снижением интенсивности продувки.

**Интенсивность продувки** (м<sup>3</sup>/мин) определяется, главным образом, конструкцией кислородной фурмы и увеличивается пропорционально количеству сопел, предельный расход дутья через которые составляет 250-300 м<sup>3</sup>/мин на одно сопло. Количество сопел в фурме увеличивают по мере роста емкости конвертеров, поэтому на большегрузных конвертерах при использовании 7-ми сопловой фурмы интенсивность продувки может достигать 2000 м<sup>3</sup>/мин. В связи с тем, что количество сопел в фурме и интенсивность продувки возрастают пропорционально емкости конвертеров, удельная интенсивность продувки (м<sup>3</sup>/т·мин) от емкости практически не зависит, а изменяется в диапазоне от 3 до 7 м<sup>3</sup>/т·мин только в зависимости от возможностей по производству кислорода и конструкции используемой фурмы.

Интенсивность подачи кислорода и его расход определяют продолжительность продувки (τ, мин)

$$\tau = \frac{Q}{J} = \frac{q}{j},$$

где Q - удельный расход кислорода, м<sup>3</sup>/т;

q – суммарный расход кислорода на плавку, м<sup>3</sup>;

J – удельная интенсивность продувки, м<sup>3</sup>/т·мин;

j – интенсивность (минутная) продувки, м<sup>3</sup>/мин.

С целью сокращения длительности продувки (плавки) интенсивность продувки стремятся повысить посредством увеличения количества сопел. Однако для конвертеров с верхней подачей кислорода удельная интенсивность продувки ограничивается на уровне 6-7 м<sup>3</sup>/т·мин, при превышении которой начинаются выбросы металла и шлака из конвертера, связанные с интенсивным газообразованием и вспениванием шлака.

**Чистота кислорода** оказывает большое влияние на содержание в стали азота. Поглощение металлом азота из дутья происходит в высокотемпературной реакционной зоне, давление азота в которой достаточно для растворения его в металле. Для получения стали с низким содержанием азота (0,002-0,004 %) необходимо применять кислород с чистотой не менее 99,5 %.

## 1.5 Закономерности окислительного рафинирования и шлакообразования

### 1.5.1 Поведение примесей металлошихты при продувке

В период продувки в образующихся в результате внедрения кислорода дутья в металл реакционных зонах протекают реакции окисления элементов металлошихты: углерода, кремния, марганца, железа и др. Исходя из условий взаимодействия кислородной струи с жидкой ванной, изложенных в п. 1.4.1, окисление примесей металла протекает посредством окисления железа в «первичной» реакционной зоне с последующим окислением других составляющих металла кислородом оксидов железа во «вторичной» реакционной зоне. Итоговые реакции окисления представляют собой реакции с участием газообразного кислорода. Последовательность превращений в процессе окисления основных примесей металлошихты приведена ниже.

Первичная реакционная зона			Вторичная реакционная зона			
$\{O_2\} +$	$\begin{array}{ l} [C] \\ [Si] \\ [Mn] \\ Fe \end{array}$	$\begin{array}{ l} \{CO_2\} \\ (SiO_2) \\ (MnO) \\ (FeO) \end{array}$	$(FeO) = Fe + [O]$	$(FeO) +$	$\begin{array}{ l} [C] \\ [Si] \\ [Mn] \end{array}$	$\begin{array}{ l} \{CO_2\} \\ (SiO_2) \\ (MnO) \end{array}$

Таким образом, в первичной реакционной зоне вдуваемый в ванну кислород расходуется на полное окисление металла, а удаление примесей из металла во вторичной реакционной зоне (и вовлекаемых в нее объемов металла) протекает по реакциям косвенного окисления, в которых окислителем является оксид железа и растворенный в металле кислород. То есть, во вторичной реакционной зоне происходит перераспределение кислорода между образовавшимся в первичной реакционной зоне оксидом железа и обладающими более высоким химическим сродством к кислороду примесями металла.

Последовательность, глубина и скорость окислительных реакций определяется термодинамическими и кинетическими условиями. Температурные зависимости химического сродства (изменения свободной энергии Гиббса реакций окисления) основных примесей металла, а также динамика составов металла и шлака в период продувки, приведены на рисунках 17 и 18.

При температурах до 1450-1500 °С, характерных для начала продувки, наибольшим химическим сродством к кислороду из постоянных примесей металла обладают кремний и марганец (рисунок 17). Поэтому в начале продувки кислород преимущественно расходуется на окисление этих примесей.

Кремний полностью окисляется за первые 3-4 мин продувки, а образующийся кремнезем связывается в основном шлаке в прочные силикаты кальция (например,  $2CaO \cdot SiO_2$ ). Поэтому активность кремнезема в основных шлаках минимальна, что препятствует обратному восстановлению кремния в металл даже в конце плавки при высоких температурах.

Марганец, как и кремний, интенсивно окисляется в начале продувки к 1/3 продолжительности продувки окисляется до 80-90 % марганца, содержащегося в метал-

лошихте. В дальнейшем поведение марганца определяется равновесием экзотермической реакции  $[Mn] + (FeO) = (MnO) + Fe$ , протеканию которой в прямом направлении способствует высокая окисленность шлака, пониженная температура и активность оксида марганца в шлаке. Поэтому с ростом температуры ванны и понижением окисленности шлака (во второй половине продувки), окислившийся ранее марганец частично восстанавливается, что обычно наблюдается при выплавке среднеуглеродистых сталей (рисунок 18, А). Этот процесс активнее протекает при работе под основным шлаком, в котором  $MnO$  не образует прочных соединений (силикатов и фосфатов), а его активность достаточно высока. При выплавке низкоуглеродистых сталей ( $[C] < 0,1 \%$ ) в конце продувки наблюдается вторичное окисление марганца, что связано с повышением содержания оксидов железа в шлаке (рисунок 18, Б).

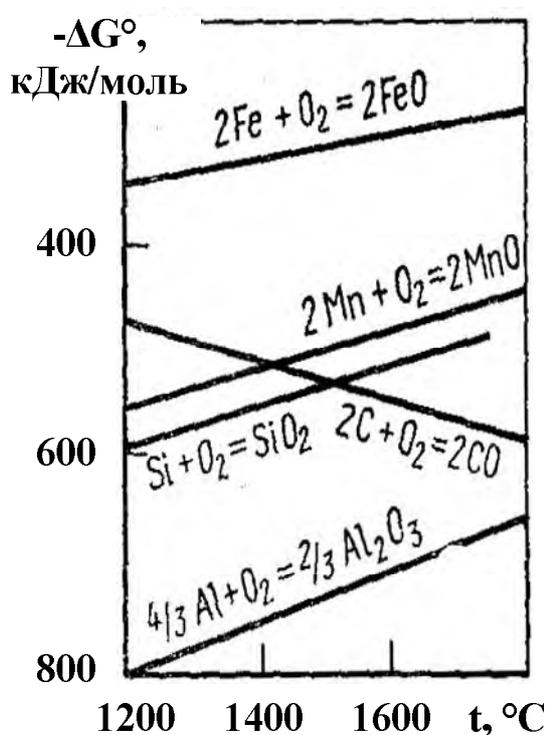


Рисунок 17 – Зависимость  $\Delta G^\circ$  некоторых реакций от температуры

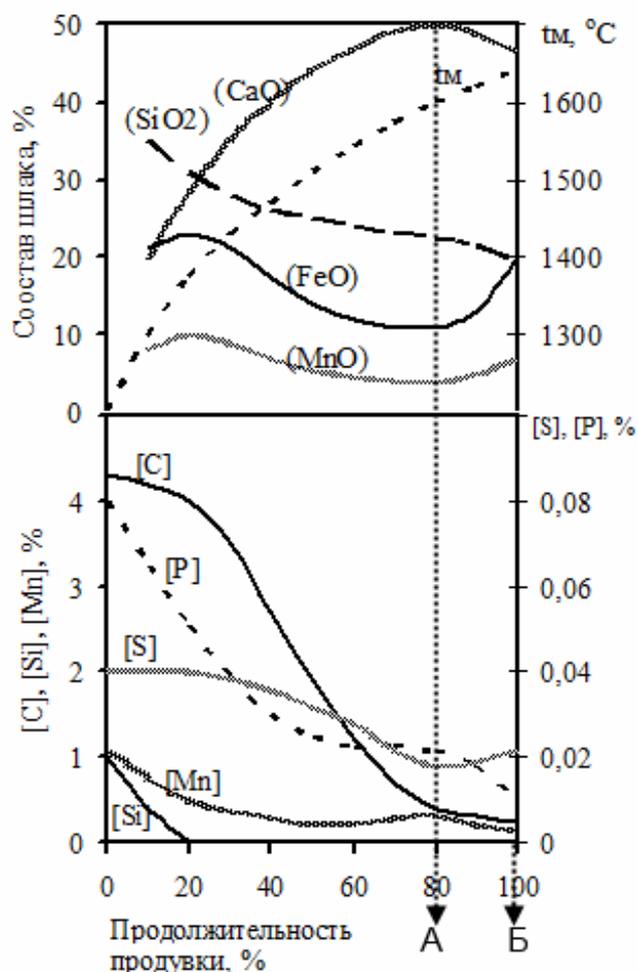


Рисунок 18 – Динамика состава металла и шлака в процессе продувки

Конечное содержание марганца в металле определяется исходным его содержанием в металлошихте, шлаковым режимом плавки (основность, окисленность и режим скачивания) и конечным уровнем углерода в металле, влияющим на температуру металла на выпуске и окисленность металла и шлака. В обычных условиях выплавки рядовых марок сталей с содержанием углерода более 0,1 % в металле остается 20-30 %  $Mn$  от общего содержания его в шихте (степень окисления марганца со-

ставляет 70-80 %). При выплавке низкоуглеродистой стали степень удаления марганца может достигать 85-90 %.

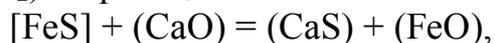
Окисление углерода происходит в течение всего периода продувки, однако скорость этого процесса изменяется в зависимости от температуры ванны, определяющей величину сродства углерода к кислороду, интенсивности продувки и содержания углерода в ванне. В начале продувки (рисунок 18), когда интенсивно окисляются кремний и марганец, скорость окисления углерода не превышает 0,10-0,15 %/мин. По мере повышения температуры металла и снижения концентрации кремния и марганца, имеющих высокое химическое сродство к кислороду, скорость окисления углерода возрастает и после 1/3 продолжительности продувки достигает максимального значения – до 0,5 %/мин (определяется только интенсивностью продувки). Высокая скорость окисления углерода наблюдается вплоть до его остаточного содержания в металле 0,1-0,2 %, ниже которого скорость окисления углерода резко снижается из-за возникновения диффузионных затруднений. При этом, вдуваемый в ванну кислород расходуется преимущественно на окисление железа, в результате повышается окисленность шлака (рисунок 18, Б).

Дефосфорация, то есть удаление из металла в шлак фосфора осуществляется по экзотермической реакции под действием оксидов железа и кальция



для успешного протекания которой необходимы повышенные основность и окисленность шлака и умеренная температура. Наилучшие условия для удаления фосфора создаются в первой половине продувки при сравнительно низкой температуре и быстром формировании высокоосновного окислительного шлака. По мере снижения окисленности шлака и роста температуры во второй половине продувки скорость дефосфорации снижается (рисунок 18), однако может снова возрасти при выплавке низкоуглеродистых сталей ( $[C] < 0,1 \%$ ). Степень удаления фосфора при одношлаковом режиме плавки составляет 80-90 % для сталей с содержанием углерода более 0,1 % и повышается до 95 % (и выше) для низкоуглеродистых сталей. Поэтому конвертерный передел низкофосфористых чугунов, содержащих менее 0,1-0,2 % фосфора, проводят в одношлаковом режиме, обеспечивающем получение фосфора в стали на уровне 0,010-0,015 %.

Десульфурация в кислородном конвертере происходит в течение всей продувки и, главным образом, путем удаления серы из металла в шлак (менее 5 % серы удаляется с газом в виде  $SO_2$ ) по реакции



протеканию которой благоприятствуют повышенные температуры и наличие основного восстановительного шлака. В окислительных условиях конвертерной плавки с верхней продувкой невозможно получить низкое содержание оксидов железа (менее 10 %). Поэтому, несмотря на высокую основность шлака, интенсивность перемешивания ванны и повышенные температуры, степень десульфурации в одношлаковом режиме ведения процесса обычно составляет 30-50 %. В этих пределах степень удаления серы повышается с ростом основности шлака и повышения температуры (снижается вязкость и ускоряется диффузия компонентов в шлаке), поэтому удаление серы в шлак преимущественно протекает во второй половине плавки (рисунок 18). При этом, глубину десульфурации можно повысить путем увеличения количе-

ства шлака, однако операция по скачиванию и наведению нового шлака существенно удлиняет плавку, поэтому в современных конвертерных цехах окончательную десульфурацию проводят при ковшевой обработке стали.

### 1.5.2 Шлакообразование и шлаковый режим плавки

Шлаковый режим конвертерной плавки (состав, вязкость, количество шлака и скорость его формирования) оказывает сильное влияние на качество стали, выход годного металла и стойкость футеровки.

Сущность шлакообразования заключается, главным образом, в растворении кусковой извести (и других шлакообразующих) в продуктах окисления примесей чугуна ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ), образующихся в начале продувки. Этот процесс осложняется тугоплавкостью самой извести (температура плавления  $\text{CaO}$  составляет  $2570^\circ\text{C}$ ) и образованием тугоплавких силикатов ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) на поверхности кусков извести, препятствующих дальнейшему растворению. Вместе с тем, для скоротечных конвертерных процессов важно обеспечить быстрое формирование основного гомогенного шлака, способного поглощать вредные примеси и минимизировать вынос пыли с отходящими газами и поглощение азота из атмосферы.

В кислородно-конвертерном процессе с верхней подачей дутья имеются благоприятные условия для шлакообразования (растворения извести):

- высокая температура в зоне шлакового пояса (до  $2000^\circ\text{C}$ ), обеспечиваемая близостью реакционной зоны;
- интенсивное перемешивание ванны под действием струи кислорода и выделяющегося из ванны  $\text{CO}$ .

Однако без принятия специальных технологических мероприятий, растворение извести может завершаться только к концу продувки. Для ускорения шлакообразования необходимо создавать условия для образования между компонентами шлака легкоплавких соединений, способных плавиться при температурах конвертерной ванны. Наиболее эффективны в этом отношении  $\text{CaF}_2$  и оксиды железа (в меньшей степени  $\text{MnO}$ ). Поэтому в конвертер в начале продувки присаживают плавиковый шпат ( $\text{CaF}_2$ ), а обогащение шлака оксидами железа достигают, начиная продувку при повышенном положении фурмы.

Расход извести (обычно 5-10 % от массы металлошихты) определяется исходя из получения шлака заданной основности (от 2,5 до 4,0), обеспечивающей требуемую глубину удаления вредных примесей. Повышение основности более 4,0 вызывает снижение химической активности шлака, вследствие повышения его вязкости, что ведет к необходимости повышения расхода разжижающих добавок, таких как плавиковый шпат, что нецелесообразно. Расход плавикового шпата обычно составляет 0,2-0,5 %.

По ходу продувки, вследствие растворения извести и окисления-восстановления примесей металлошихты, состав шлака изменяется (рисунок 18):

- в начале плавки (первая треть продувки) в шлак активно переходят оксиды кремния, марганца и железа, составляющие первичный шлак;
- по мере растворения извести и насыщения шлака  $\text{CaO}$  (до 50-55 %), основность шлака повышается до заданного уровня;

– содержание кремнезема в шлаке, начиная с трети продолжительности продувки, непрерывно снижается, достигая в конце плавки уровня 15-20 %;

– содержание оксидов железа в шлаке (кроме FeO в сталеплавильных шлаках присутствует Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, количество которого в 3-4 раза ниже содержания FeO) резко снижается в период наиболее интенсивного окисления углерода (середина продувки), когда сильное развитие получает реакция окисления углерода за счет оксидов железа шлака;

– в середине продувки, вследствие понижения окисленности шлака и роста температуры, происходит восстановление марганца и снижение содержания его оксида в шлаке;

– по мере удаления серы и фосфора шлак обогащается сульфидами и фосфатами;

– в конце продувки, особенно при выплавке низкоуглеродистой стали ( $\{C\} < 0,1 \%$ ), начинает окисляться железо и содержание FeO (и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в шлаке возрастает, причем тем значительнее, чем до более низкого содержания углерода в металле ведут продувку. При этом, концентрация всех остальных компонентов снижается.

Состав конечного шлака кислородно-конвертерной плавки изменяется в широких пределах и зависит от состава металлошихты, принятой основности и степени обезуглероживания.

Количество образующегося шлака определяется содержанием кремния и фосфора в шихте, уровнем основности и кратностью (количеством обновлений) шлака. Поэтому при переделе обычных чугунов одношлаковым процессом количество шлака составляет 10-16 % от массы металлошихты, а при переделе высокофосфористых чугунов двух- или трехшлаковым процессом увеличивается до 25-30 % и более.

## **1.6 Материальный и тепловой балансы конвертерной плавки**

### **1.6.1 Поведение железа и выход годного металла**

Железо, в кислородно-конвертерном процессе, в зависимости от периода продувки может, как восстанавливаться (углеродом во время присадки твердых окислителей и в период интенсивного окисления углерода в середине продувки), так и окисляться (в период интенсивного формирования шлака в начале и конце плавки при  $[C] < 0,1\%$ ). В целом же, учитывая окислительный характер процесса, в кислородно-конвертерных процессах наблюдается окисление железа, так как обычно присаживаемое количество оксидов железа в виде твердых окислителей ( $< 1 \%$  от садки) меньше их количества, необходимого для формирования шлака (2-3 %). Кроме потерь железа со шлаком, в конвертерном процессе можно выделить еще ряд статей, снижающий выход годного металла – выход жидкой стали (%) из металлошихты:

– потери железа в виде оксидов со шлаком при проведении плавки без твердых окислителей составляют 1,5-2,5 % и повышаются с уменьшением содержания углерода в стали (при присадке твердых окислителей, вносимые с ними оксиды железа компенсируют потери железа со шлаком из металлошихты);

– потери железа с отходящими газами в виде пыли (мелкодисперсных частиц оксидов железа), образующейся в подфурменной реакционной зоне в результате испарения железа с последующей его конденсацией и окислением до  $Fe_2O_3$ . При среднем выходе газа в кислородных конвертерах  $\sim 70 \text{ м}^3/\text{т}$  и содержании в нем пыли (в основном оксиды железа)  $100\text{-}150 \text{ г}/\text{м}^3$ , потери железа в результате испарения в составляют  $0,5\text{-}1,5 \%$  от массы металла и уменьшаются при сокращении длительности продувки;

– потери металла со шлаком в виде корольков – мелких капель металла, «запутавшихся» в шлаке. Содержание корольков в шлаке зависит от его свойств: в жидкоподвижных железистых шлаках, образующихся при выплавки низкоуглеродистой стали ( $< 0,1\% [C]$ ) оно составляет  $2\text{-}3 \%$ , а при выплавке высокоуглеродистой стали ( $>0,5\% [C]$ ), содержание корольков в шлаке повышается до  $4\text{-}5 \%$ . При количестве шлака  $11\text{-}16 \%$  (от массы металлошихты), потери металла с корольками составляют  $0,4\text{-}0,8 \%$  и повышаются с увеличением количества и вязкости шлака;

– потери металла с выносами и выбросами. Вынос мелких капель металла отходящими газами наблюдается в начале продувки, когда поверхность металла не защищена шлаком и усиливается при приближении фурмы к поверхности ванны. Выбросы металла и шлака наблюдаются в период наиболее интенсивного окисления углерода, то есть тогда, когда в результате вспенивания пузырьками  $CO$  уровень металла и шлака в конвертере сильно повышается, достигая горловины. Общие потери металла с выбросами и выносами составляют в среднем около  $1 \%$ ;

– угар примесей металлошихты (углерод, кремний, марганец и др.) в конвертерном процессе при доле чугуна в металлошихте  $72\text{-}78 \%$  составляет  $4\text{-}5 \%$  (от массы металлошихты), возрастая с повышением доли чугуна и количества окисляющихся примесей. При использовании стального лома неизбежный угар снижается, так как содержание окисляющихся элементов в ломе значительно ниже, чем в чугуне. Замена каждых  $10 \%$  чугуна металлоломом снижает неизбежный угар примерно на  $0,7 \%$ ;

– наличие загрязнений в ломе и миксерный шлак, попадающий с чугуном, снижают фактическую массу металлошихты и выход годного. Количество миксерного шлака в заливочном ковше (после скачивания) составляет  $0,2\text{-}0,7 \%$  от массы чугуна, а замусоренность лома в зависимости от его качества может изменяться от  $0$  (для оборотного лома) до  $2 \%$  (для амортизационного лома). В целом можно считать, что в результате этого фактора выход годного дополнительно снижается минимум на  $0,5 \%$ .

В целом общие потери металлошихты (железа и примесей) при плавке стали в конвертерах с верхней подачей дутья составляют от  $9$  до  $13 \%$ , а выход жидкого металла с учетом всех потерь составляет  $87\text{-}91 \%$  от массы металлической шихты. Таким образом, расход металлошихты в конвертерном процессе может изменяться в зависимости от условий проведения плавки от  $1100$  до  $1150 \text{ кг}/\text{т}$ , что значительно превышает расходные коэффициенты по металлошихте других вариантов сталеплавильных процессов.

## 1.6.2 Материальный баланс конвертерной плавки

Материальный баланс конвертерной плавки выражает закон сохранения вещества и позволяет оценить материалоемкость производства металла и эффективность использования материальных ресурсов.

Материальный баланс конвертерной плавки с верхней продувкой при переделе обычных чугунов одношлаковым процессом, приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Материальный баланс конвертерной плавки с верхней продувкой в одношлаковом режиме (на 100 кг металлошихты)

Задано		Получено	
Наименование	кг	Наименование	кг
Чугун жидкий	72-78	Металл жидкий	87-91
Лом металлический	22-28	Шлак	13-16
Твердые окислители (окатыши, агломерат)	0,0-0,5	Корольки металла в шлаке	0,4-0,8
Известь	4-8	Газ	8-11
Плавиновый шпат	0,2-0,4	Выносы и выбросы	0,5-1,0
Дутье	6-8	Потери железа с пылью	0,5-1,5
Футеровка конвертера	0,5-1,0		
Итого	115-120	Итого	115-120

Характерными особенностями материального баланса кислородно-конвертерного процесса являются:

- высокий удельный расход жидкого чугуна, составляющий при различном его расходе и составе от 800 до 900 кг на 1 тонну жидкого металла;
- высокий расход металлошихты (чугун и лом), составляющий 1100-1150 кг/т жидкого металла, что связано как с высоким расходом чугуна, так и значительными потерями металла по ходу продувки, а также минимальным расходом твердых окислителей;
- минимальный расход твердых окислителей, используемых, как правило, по ходу продувки для коррекции температуры ванны;
- отсутствие внешних источников топлива;
- значительные потери металла с пылью;
- наличие выносов и выбросов, и связанные с этим потери металла.

Таким образом, кислородно-конвертерный процесс отличается от мартеновского и электросталеплавильного не только высоким потреблением чугуна, но и металлошихты в целом, то есть большей емкостью главных видов материальных ресурсов. Это, главным образом, связано с технологической сущностью конвертерного передела, как процесса, проводимого без использования внешних источников тепла. Это предопределяет как повышенный расход чугуна и высокий угар примесей. Так и повышенные потери металла с пылью, выносами и выбросами.

### 1.6.3 Охлаждающие добавки конвертерной плавки

Практика продувки жидкого передельного чугуна кислородом сверху показала, что количество выделяющегося при окислении примесей чугуна тепла значительно превышает потребности в нем. Поэтому для получения заданной температуры металла в конце продувки (1600-1650 °С) в кислородно-конвертерной плавке обязательно применяют охлаждающие добавки (охладители) – металлический лом, твердые окислители (железная руда, агломерат, окатыши, окалина), известняк (доломит). Расход охладителей определяется тепловым балансом плавки и, в основном, зависит от температуры чугуна и его химического состава.

Основным охладителем конвертерной плавки является стальной лом, при использовании которого избыточное тепло процесса расходуется на его нагрев и расплавление. При переделе обычных чугунов теплоемкость лома позволяет использовать его с расходом 22-28 %. Достоинствами лома, определяющими его использование в качестве основного охладителя, являются:

- образование металлолома лома при разливке и прокатке стали (оборотный лом) в количестве 20-30 % (от массы жидкой стали), переработка которого удешевляет процесс, вследствие низкой себестоимости оборотного лома;
- известный химический состав и низкое содержание вредных примесей в оборотном ломе, что облегчает ведение плавки и не требует повышения расхода шлакообразующих;
- минимальное количество окисляющихся примесей (по сравнению с чугуном), что способствует увеличению выхода годного.

Использование металлического лома в конвертерной плавке имеет недостатки:

- подготовка лома к плавке требует выполнения ряда операций, связанных с порезкой, пакетированием и др.;
- операция по завалке лома увеличивает продолжительность плавки и повышает вероятность повреждения кусками лома футеровки конвертера;
- завалка лома в начале плавки ведет к «холодному» началу продувки, что осложняет шлакообразование;
- охлаждающее воздействие лома не затрагивает высокотемпературной подфурменной реакционной зоны, поскольку лом находится под слоем жидкого чугуна;
- амортизационный лом имеет повышенную замусоренность и неизвестный состав, что осложняет ведение плавки.

Несмотря на отмеченные недостатки, переработка в конвертере оборотного лома однозначно оправдана. Что касается амортизационного лома, то целесообразность его использования определяется в каждом конкретном случае индивидуально.

При использовании в качестве охладителей твердых окислителей избыточное тепло процесса расходуется на их нагрев и восстановление железа из оксидов, поэтому охлаждающий эффект окислителей в 3-3,8 раза выше, чем у лома, а допустимый расход может составлять 6-9 %.

По сравнению с металлоломом использование в качестве охладителей твердых окислителей имеет ряд преимуществ:

– загрузка окислителей, являющихся сыпучими материалами, производится в процессе продувки (без остановки), то есть не требует отдельной операции и, кроме того, исключает «холодное» начало продувки;

– твердые окислители, находящиеся при продувке в слое шлака, оказывают охлаждающее воздействие на высокотемпературную подфурменную зону, что повышает стойкость футеровки шлакового пояса;

– содержащиеся в окислителях оксиды железа ускоряют шлакообразование, способствуя растворению извести;

– кислород твердых окислителей, связанный с оксидами железа, участвует в процессах окислительного рафинирования, что ведет к сокращению расхода газообразного кислорода.

Недостатками твердых окислителей при их использовании в качестве основного охладителя являются:

– низкое содержание железа ведет к уменьшению выхода годного, поскольку «привар» железа из окислителей не компенсирует угара примесей из чугуна;

– высокое содержание пустой породы (главным образом,  $\text{SiO}_2$ ), ведет к повышению расхода извести и количество шлака, что способствует росту потерь железа.

В итоге, твердые окислители в конвертерной плавке используют только для корректировки температуры металла по ходу продувки (или при доводке плавки), то есть в качестве дополнительного охладителя с расходом до 2 %.

При использовании в качестве охладителей известняка или доломита тепло расходуется на разложение содержащихся в них карбонатов ( $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ ). Охлаждающая способность доломита и известняка в 2-2,5 раза больше, чем у лома, а допустимый расход при их использовании в качестве основных охладителей может составлять 9-14 %. При этом, единовременные присадки извести (доломита) по ходу продувки не должны превышать 1 % от массы шихты (охлаждение ванны при введении 1 % извести составляет 20-25 °С).

Преимущества этих охладителей аналогичны твердым окислителем. Их дополнительным достоинством является частичная (возможно полная) замена извести, а также минимальное количество кремнезема. Редкое их использование в качестве охладителей связано с существенным уменьшением выхода годного, что связано с минимальным содержанием железа.

#### **1.6.4 Тепловой баланс конвертерной плавки**

Тепловой баланс конвертерной плавки с верхней продувкой при переделе обычного чугуна на низкоуглеродистую сталь при использовании в качестве основного охладителя стального лома, приведен в таблице 4.

Характерными особенностями теплового баланса кислородно-конвертерного процесса являются:

– замкнутость теплового баланса – отсутствие отопления;

– нагрев ванны до заданной температуры производится за счет двух основных источников тепла – физического тепла чугуна и тепла экзотермических реакций;

Таблица 4 – Тепловой баланс конвертерной плавки с верхней продувкой

Приход		Расход	
Наименование	%	Наименование	%
Физическое тепло жидкого чугуна	50-55	Физическое тепло: металл	60-65
Тепло экзотермических реакций,	45-50	шлак	12-17
в том числе: окисление примесей	35-45	газ	8-10
окисление железа	5-6	Тело на нагрев и восстановление	2-5
тепло шлакообразования	4-5	железа, теряемого с корольками	
		Тепло пыли, выносов и выбросов	0,5-1,5
		Тепловые потери через футеровку,	3-4
		горловину и фурму	
Итого	100	Итого	100

– доля физического тепла чугуна в тепловом балансе превышает 50 %, поэтому температура заливаемого чугуна, во многом, определяет возможности процесса по переработке лома;

– низкие потери тепла, связанные с теплоотводом в окружающую среду через корпус конвертера и горловину (в межплавочные периоды), а также с охлаждающей фурму водой.

Расход тепла на собственно процесс плавки стали в конвертере с верхней подачей дутья составляет 1850-1950 МДж/т, что значительно меньше, чем в мартеновском или электросталеплавильном процессах. Это связано со скоротечностью процесса и отсутствием в конвертерном процессе внешних источников тепла. Однако, если учитывать энергоемкость производства и подготовки шихтовых материалов, то общие энергетические затраты на производство конвертерной стали (с учетом всех предшествующих затрат) составляют 18-20 ГДж/т, что существенно выше чем в других вариантах сталеплавильных процессов. Это в основном связано с высоким расходом чугуна, энергоемкость производства которого (16-18 ГДж/т), существенно выше, чем энергетические затраты на подготовку лома ~ 200 МДж/т. Поэтому одним из основных направлений развития конвертерного процесса является поиск способов увеличения доли перерабатываемого лома.

### 1.6.5 Переработка лома в конвертерах

Основным недостатком конвертерных процессов является ограниченные возможности по переработке металлического лома, что связано с замкнутостью теплового баланса конвертерной плавки. Повышение расхода металлолома, играющего в конвертерных процессах роль охладителя, возможно только путем увеличения приходных статей теплового баланса, либо уменьшения расходных статей. Исходя из этого, все известные способы повышения доли лома в шихте конвертерных процессов можно объединить в две основные группы.

1) Способы, позволяющие лучше использовать тепло самого процесса, то есть уменьшающие расходные статьи баланса:

– дожигание СО в полости конвертера путем частичной подачи кислорода через двухъярусную фурму в верхнюю часть полости конвертера над ванной. Теоретически, количества тепла, выделяющегося над ванной в результате протекания ре-

акции  $CO + 1/2O_2 = CO_2 + Q$ , достаточно для переработки до 50 % лома, однако на практике, вследствие низкого усвоения выделяющегося тепла ванной, реальное увеличение доли лома не превышает 10-15 %. При этом, резко увеличивается температура и количество отходящих газов, повышается трудоемкость их очистки, снижается стойкость футеровки конвертера и растет угар железа и его потери со шлаком;

- повышение температуры заливаемого в конвертер жидкого чугуна путем снижения потерь тепла при его транспортировке от доменного цеха, что возможно в результате следующих мероприятий: теплоизоляция зеркала металла в ковше, увеличение емкости ковшей и применение ковшей миксерного типа, снижение оборота ковшей в результате улучшения логистики и др.;

- снижение потерь тепла путем улучшения организации производства, уменьшения продолжительности простоев, сокращения времени на остановки для отбора проб и т.п.;

- исключение использования твердых окислителей для коррекции теплового уровня процесса путем переноса операции по коррекции температуры в сталеразливочный ковш.

2) Способы дополнительного подвода тепла, главным образом, путем подогрева лома (в полости конвертера или в специальных устройствах):

- предварительный подогрев лома вне конвертера (в совке) газовой горелкой является наиболее простым способом, не требующим капитальных затрат и времени плавки. Однако нагрев лома этим путем возможен только до температур 400-500 °С;

- подогрев лома вне конвертера (в совке или корзине) в специальных устройствах (камерах) сжиганием жидкого или газообразного топлива является более эффективным, но требует значительных капитальных затрат;

- подогрев лома вне конвертера (в совке или корзине) теплом отходящих газов является самым эффективным в теплотехническом отношении методом, однако связан с большими конструктивными и технологическими проблемами;

- подогрев лома в полости конвертера сжиганием газообразного или жидкого топлива (с помощью топливно-кислородной горелки) позволяет производить эффективный нагрев лома вплоть до температур его плавления, однако увеличивает продолжительность плавки на длительность подогрева;

- введение в шихту добавок, при окислении которых выделяется большое количество тепла (уголь, кокс, карбид кальция, карбид кремния, ферросплавы и т. п.). В зависимости от стоимости, химического состава и способа ввода (в кусковом виде или в порошкообразном в струе кислорода) добавок, эффективность этого метода существенно различается. Так, эффективность вдувания пылевидного угля в металл с кислородом дутья намного выше, чем введение в шихту кускового кокса (или антрацита). При этом, несмотря на высокий тепловой эффект окисления карбидов кремния и кальция (или ферросплавов) эффективность использования таких материалов для повышения расхода лома существенно ограничивается их стоимостью;

- предварительное расплавление лома в специальных печах с получением синтетического чугуна является самым эффективным, но дорогостоящим способом увеличения расхода лома.

## 1.7 Конвертерные процессы с донной продувкой кислородом

При замене воздушного дутья на кислородное в бессемеровском и томасовском процессах натолкнулись на проблему, связанную с резким снижением стойкости футеровки прифурменных зон (днища) вследствие повышения температур в реакционных зонах. Поэтому на смену бессемеровскому и томасовскому процессам пришел кислородно-конвертерный процесс с верхним дутьем. Однако разработка способов донной продувки металла кислородом продолжалась, поскольку при эксплуатации конвертеров с верхней подачей дутья выявились следующие недостатки:

1 Высокие потери железа с отходящими газами, шлаком, выбросами и выносами. В результате уменьшается выход годного металла (увеличивается расход металлошихты) и повышается трудоемкость очистки отходящих газов.

2 Неполное и непостоянное от плавки к плавке усвоение вдуваемого кислорода ванной, что повышает стоимость передела и осложняет управление плавкой.

3 Большая дополнительная высота, требующаяся для размещения кислородных фурм. Вследствие этого, во-первых, повышаются капитальные затраты; во-вторых, исключается размещение конвертеров в существующих зданиях мартеновских цехов.

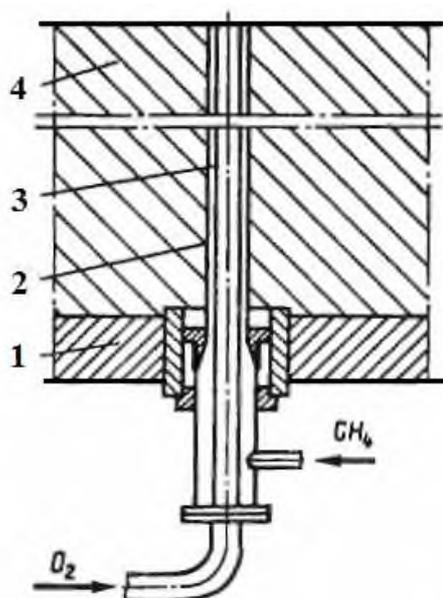
Для использования донной продувки кислородом требовалось так организовать процесс, чтобы предотвратить активное взаимодействие струй кислорода с металлом непосредственно у выхода из фурм, то есть отодвинуть вглубь металла реакционную зону, вызывающую интенсивное разрушение (эрозию) днища, вследствие развития в ней высоких температур ( $>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и наличия повышенной концентрации оксидов железа. Это стало возможным при донной подаче кислорода в кольцевой оболочке из углеводородов, которая предотвращает контакт кислорода с чугуном непосредственно у фурм и обеспечивает охлаждение прифурменной зоны. Охлаждение околофурменной зоны происходит в результате протекания следующих процессов:

- разложение (термическая диссоциация) углеводородов (например, метана по реакции  $\{\text{CH}_4\} = \text{C} + 2\{\text{H}_2\} - Q$ ), сопровождающееся поглощением тепла;
- растворение углерода в металле с поглощением тепла ( $\text{C} = [\text{C}] - Q$ );
- неполное горение углеводородов (например, метана по экзотермической реакции  $\{\text{CH}_4\} + \frac{1}{2}\{\text{O}_2\} = \{\text{CO}\} + 2\{\text{H}_2\} + Q$ ), выделение тепла при котором меньше, чем расход тепла на нагрев и разложение углеводородов и потери с отходящими газами –  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ .

Таким образом, кольцевая оболочка из углеводородов и образующихся восстановительных газов ( $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ) не только охлаждает прифурменные зоны, но и предотвращает окисление железа вдуваемым кислородом непосредственно у фурм, способствуя отводу реакционных зон вглубь металла (от фурм). В качестве углеводородов применяют природный газ, пропан, мазут и др. Расход углеводородов, обеспечивающий высокую стойкость днища, определяется видом топлива: для природного газа составляет  $3\text{--}4\text{ м}^3/\text{м}^3$  кислорода, для пропана –  $1,5\text{--}2\text{ м}^3/\text{м}^3$ , для мазута –  $0,02\text{--}0,04\text{ л}/\text{м}^3$  кислорода. При избыточном расходе защитного топлива может происходить даже зарастание днища у фурм. При оптимальных расходах углеводородов стойкость днища составляет 300-400 плавков.

### 1.7.1 Устройство конвертера с донной продувкой

Основной отличительной особенностью конвертеров с донной продувкой является отъемное (съёмное) днище, в котором располагают донные фурмы. Количество донных фурм по мере роста емкости конвертеров (от 30 до 250 т) повышается от 8 до 22 шт, что объясняется стремлением к рассредоточению дутья по объему ванны при увеличении площади днища. Донные фурмы выполняют из двух концентрически расположенных стальных труб, в зазор между которыми (толщиной 0,5-2,0 мм) подают углеводороды, а по центральной трубе (диаметр 24-50 мм) – кислород (рисунок 19).



- 1 – корпус днища;
- 2 – наружная трубка;
- 3 – внутренняя трубка;
- 4 – футеровка днища

Рисунок 19 – Устройство фурмы донной продувки

Подача кислорода, защитной среды (углеводородов) и инертных газов (азот – в межплавочный период и аргон – в конце продувки) осуществляется по системе трубопроводов (с регулирующими устройствами), проходящих через цапфы и обеспечивающих возможность продувки при повороте конвертера.

Наличие фурм в днище конвертера донного дутья исключает возможность ремонта футеровки днища торкретированием, поэтому срок службы футеровки днища определяется свойствами огнеупоров и составляет от 400-700 (из смолодоломита) до 1000 (из магнезитоуглеродистых огнеупоров) плавков. Поскольку стойкость стен конвертера при их периодическом ремонте существенно выше (до 5000 плавков и более), то днища конвертеров донного дутья делают отъемными (съёмными) и за время кампании конвертера несколько раз меняются (смена днища длится от 8 до 12 ч). Такой регламент работы позволяет сократить общую продолжительность горячих ремонтов и простоев конвертера, а значит повысить его производительность.

Равномерное распределение фурм по площади днища позволяет при высокой интенсивности продувки добиться большего (по сравнению с верхней продувкой) рассредоточения дутья по объему ванны (и лучшего его усвоения) и вести процесс без образования выносов и выбросов. Эта особенность процесса дает возможность при проектировании конвертеров донного дутья уменьшать их удельный объем до 0,7-0,8 м<sup>3</sup>/т и величину отношения высоты рабочего пространства к его диаметру

(H/D) до 1,2-1,3, что снижает капиталоемкость их строительства. Кроме того, увеличение диаметра конвертера донного дутья (по сравнению с высотой) позволяет производить заливку чугуна и выпуск стали без опасности залива фурм (при этом, в межпродувочные периоды плавки через фурмы продувают воздух или азот).

Конструкция других элементов конвертеров с донной и верхней продувкой идентична.

### 1.7.2 Особенности технологии конвертерного процесса с донной продувкой

Плавка в конвертере с донной продувкой кислородом при использовании обычного низкофосфористого ( $<0,2\% \text{ P}$ ) чугуна проводится в одношлаковом режиме по традиционной технологии кислородно-конвертерного процесса. Однако, из-за конструктивных особенностей конвертера, изменения условий перемешивания ванны и интенсификации массообменных процессов, в поведении составляющих металла и шлака, а также технологии плавки имеется ряд отличий.

1) **Дутьевой режим.** Условия взаимодействия кислорода с жидкой ванной при донной продувке наиболее благоприятны, поскольку дутье поступает в ванну снизу и рассредоточено, что обеспечивает более равномерное перемешивание ванны и распределение кислорода по ее объему. При этом, существенно облегчаются гидродинамические условия формирования реакционной зоны и параметры дутьевого режима:

- для исключения канального режима продувки, при котором струи кислорода пронизывают ванну, давление кислорода в донных фурмах составляет 0,3-0,5 МПа;
- в результате охлаждения околофурменных зон за счет использования углеводородов, температура в первичной реакционной зоне снижается до 1800-2000 °С;
- рассредоточение дутья по объему ванны и более спокойное протекание продувки позволяет повысить интенсивность подачи кислорода (до 7-8 м<sup>3</sup>/т·мин) без образования выносов и выбросов, способствует уменьшению дымовыделения и окисления железа, улучшению и стабилизации усвоения кислорода и извести;
- при нормальном (пузырьковом) режима продувки возможно обеспечение практически полного усвоения кислорода, поскольку струя окислителя всегда затоплена, а интенсивность перемешивания ванны значительно выше, чем при верхнем подводе дутья.

2) **Шлакообразование** при донной подаче дутья и использовании кусковой извести ухудшается вследствие снижения температуры шлака и содержания в нем оксидов железа. Снижение температуры шлака вызвано перенесением высокотемпературной реакционной зоны из верхних горизонтов ванны в объем металла. Уменьшение содержания оксидов железа связано с интенсификацией перемешивания металла и шлака и большей продолжительностью взаимодействия образующихся в первичной реакционной зоне оксидов железа с примесями металла. В результате содержание оксидов железа в шлаке при содержании углерода в металле  $> 0,1\%$  обычно не превышает 5-6 % и только при снижении концентрации до  $< 0,05\%$  происходит повышение содержания оксидов железа в шлаке до 15-20 %, однако оно остается в два и более раза меньше, чем при верхнем дутье.

Вследствие низкого содержания оксидов железа и невозможности регулирования окисленности шлака изменением положения фурмы растворение кусковой извести при донной подаче дутья возможно только в конце продувки при остаточном содержании углерода менее 0,05 %. Поэтому использование кусковой извести при донной продувке не обеспечивает быстрого формирования высокоосновного гомогенного шлака и существенно снижает возможности по удалению серы и фосфора при выплавке стали с содержанием углерода более 0,1 %. В этих условиях достижение требуемой глубины дефосфорации и десульфурации при выплавке углеродистой стали в конвертерах с донной подачей кислорода возможно только при использовании порошкообразной извести, вдуваемой непосредственно в реакционную зону в струе кислорода. При этом создаются благоприятные условия для шлакообразования, которое переносится в первичную реакционную зону, имеющую высокие температуры и содержащую достаточное количество шлакообразующих оксидов (FeO, SiO<sub>2</sub>, MnO и др.), образующихся вследствие окисления капель металла.

Вносимые в реакционную зону частицы извести, имеющие высокую реакционную поверхность вследствие малых размеров (до 0,15-0,20 мм), растворяются в оксидном расплаве с высоким содержанием FeO уже в пределах первичной реакционной зоны, формируя первичный известково-железистый шлак, взаимодействие которого с металлом обеспечивает дефосфорацию и десульфурацию примерно как при верхнем дутье с самого начала продувки.

Вдувание порошкообразной извести с плавиковым шпатом проводят в течение первой 1/2-2/3 длительности продувки. Расход извести составляет 40-80 кг/т, возрастая при увеличении содержания кремния в чугуна, а расход плавикового шпата достигает 4 кг/т.

### 3) Особенности поведения компонентов металла.

– Углерод. Интенсивное перемешивание ванны и более равномерное распределение кислорода по объему ванны существенно увеличивают поверхность контакта металл-газ, что облегчает образование и выделение пузырьков CO, то есть ускоряет протекание реакции обезуглероживания. А обогащение отходящих газов продуктами диссоциации углеводородов, приводящее к снижению парциального давления CO в газовой фазе, позволяет проводить более глубокое обезуглероживание (до содержания углерода 0,01 %) без значительных потерь железа со шлаком.

– Железо. Из-за более активного окисления углерода и более продолжительного контакта первичного железистого шлака с металлом, окисленность металла и шлака по ходу продувки ниже, чем при верхней продувке. Так, содержание FeO в шлаке по ходу продувки не превышает 5-6 %, повышаясь до 15-20 % только при содержании углерода менее 0,05 %. Кроме того, донная продувка обеспечивает снижение потерь металла с пылью вследствие испарения железа (реакционная зона находится в глубине металла), а также минимизирует выбросы выносы. В результате, по сравнению с верхней продувкой, возможно увеличение выхода годного на 1,5-2 %.

– Кремний при донной продувке, как и при верхней подаче дутья, полностью и необратимо окисляется в самом начале продувки.

– Марганец при донной продувке окисляется примерно в два раза меньше (на 30-40 %), чем при верхней подаче дутья (до 70-80 %), что связано с низкой окисленностью шлака.

– Фосфор при донной продувке с использованием порошкообразной извести удаляется более полно, чем при верхней подаче дутья. Этому способствует быстрое формирование известково-железистого шлак непосредственно в реакционных зонах и значительная поверхность взаимодействия «металл-шлак» при всплывании капель первичного шлака из реакционных зон через объем металла.

– Сера при донной продувке с использованием порошкообразной извести удаляется как при верхней подаче дутья, то есть практически в течение всей продувки. При этом, благодаря интенсификации перемешивания, низкой окисленности шлака и большой поверхности его взаимодействия с металлом, степень удаления серы при донной продувке достигает 50-60 % (при верхней подаче дутья 30-50%). Кроме того, в результате существенного повышения поверхности контакта «газ-металл» количество серы, удаляемой в газовую фазу возрастает до 10-15 %.

– Водород, образующийся в результате термического разложения вдуваемых углеводородов, частично растворяется в металле до содержания 8-10 ppm (ppm – от лат. part per million – часть на миллион – миллионная часть единицы, характеризует концентрацию растворенного вещества в десятитысячных процента), что вынуждает по окончании окислительного рафинирования проводить продувку металла в конвертере аргоном (редко азотом) в течение 0,5-1,5 мин.

– Азот при донной продувке (при идентичном качестве дутья) растворяется в металла в меньшей степени (по сравнению с верхней продувкой), что объясняется уменьшением подсоса воздуха в полость конвертера из атмосферы, меньшей температурой в реакционных зонах и сокращением длительности взаимодействия азота дутья с металлом. Последнее объясняется тем, что в случае верхней продувки азот проходит двойной путь (сначала сверху вниз, затем снизу вверх).

4) **Технологические особенности** конвертерного процесса с донной продувкой отличаются от классической технологии по следующим параметрам:

– в период плавки через фурмы постоянно подаются газы: кислород и углеводороды в период продувки, аргон для удаления из металла водорода после продувки, азот (воздух) в межпродувочные периоды для предотвращения засорения и перегрева фурм;

– заливка чугуна в конвертер проводится при положении конвертера, близком к горизонтальному, чтобы жидкий чугун не заливал фурм. При этом для защиты фурм от попадания брызг чугуна и шлака через них подают азот или воздух;

– за время продувки, продолжительностью 10-15 мин, расходуется 45-55 м<sup>3</sup>/т кислорода и 4-5 м<sup>3</sup>/т природного газа (1-2 м<sup>3</sup>/т пропана, 2-3 л/т жидкого топлива);

– по завершению окислительного рафинирования (перед выпуском) проводят кратковременную (в течение 0,5-1,5 мин) продувку металла аргоном (иногда азотом) для удаления водорода, содержание которого при этом снижается с 8-10 до 3-4 ppm. Расход аргона на продувку составляет 1-2 м<sup>3</sup>/т;

– отбор пробы металла проводится в горизонтальном положении конвертера, во избежание залива фурм;

– в межпродувочные периоды для исключения попадания металла и шлака на фурмы, а также их охлаждения, через фурмы подают азот или воздух. Расход азота (воздуха) при этом составляет 15-20 м<sup>3</sup>/т.

5) **Тепловой баланс плавки** при донной подаче дутья, несмотря на использование в качестве охладителя углеводородов, ухудшается. Это связано в основном с тем, что окисление углеводородов в условиях конвертерной ванны происходит неполно, а выделяющееся тепло не компенсирует расходов энергии на разложение углеводородов. Кроме того, сокращается поступление тепла от окислительных реакций вследствие уменьшения окисления железа. В результате доля лома в шихте при донной подаче дутья снижается на 2-5 % по сравнению с верхней продувкой.

### **1.7.3 Преимущества и недостатки кислородно-конвертерной плавки с донной продувкой**

Конвертерный процесс с донной подачей кислорода по сравнению с верхней подачей дутья, обладая значительно лучшими условиями взаимодействия дутья с ванной, имеет следующие основные преимущества:

- отсутствие выносов и выбросов вследствие более равномерного распределения кислорода по объему ванны и меньшего ее вспенивания;
- стабильное и высокое (практически полное) усвоение кислорода ванной, что облегчает управление плавкой;
- есть резерв для повышения интенсивности продувки, следовательно, производительности конвертера на 5-10 %;
- сокращаются потери железа со шлаком в виде оксидов до 0,5-1,0 % (от массы металлошихты (в 2-3 раза по сравнению с верхней продувкой))
- уменьшается (в 2 и более раза) вынос пыли с отходящими газами вследствие более низких температур в реакционных зонах, а также поглощения крупных частиц пыли при прохождении через слой металла и шлака. В результате сокращаются потери железа с пылью (менее 0,5 %) и облегчается газоочистка;
- увеличивается выход годного металла на 1,5-2 % вследствие уменьшения потерь железа в виде пыли и с оксидами шлака, а также исключения выносов и выбросов;
- снижаются потери марганца со шлаком, а также улучшаются результаты дефосфорации и десульфурации;
- уменьшается поглощение азота дутья вследствие понижения температуры в зоне взаимодействия кислорода и металла;
- снижается окисленность ванны и угар ферросплавов при раскислении и легировании;
- создаются благоприятные условия для организации вдувания в ванну различных инертных газов (аргона, азота) и порошкообразных материалов (извести, графита, угля и др.).
- появляется возможность выплавки стали с очень низким (до 0,01 %) содержанием углерода без переокисления шлака и значительных потерь железа;

– уменьшается требуемая высота цеха, то есть снижаются капитальные затраты на его сооружение.

Недостатками конвертерного процесса с донной продувкой являются:

– ухудшение теплового баланса плавки и сокращение доли перерабатываемого лома на 2-5 % по сравнению с верхней продувкой;

– необходимость использования порошкообразной извести для успешного шлакообразования, что осложняет технологию подготовки и введения извести;

– насыщение металла водородом, поступающим из углеводородов, что вынуждает проводить металл перед выпуском нейтральным газом (аргоном или азотом);

– необходимость подачи газа (воздух, азот) через фурмы в межпродувочные периоды для исключения забивания фурм и их охлаждения;

– низкая стойкость днищ конвертеров (до 1000 плавков), что ведет к дополнительным простоям конвертера, связанным с заменой днищ;

– усложнение конструкции трактов подачи дутья и порошкообразных шлакообразующих (известь и плавиковый шпат).

В связи с отмеченными недостатками конвертерный процесс с донной продувкой целесообразно применять только в специфических условиях: при переделе высокофосфористых и ванадийсодержащих чугунов, а также при выплавке особонизкоуглеродистой стали ( $< 0,050 \%C$ ). При переделе обычных чугунов на сталь с нормальным содержанием углерода предпочтительна верхняя подача дутья, которая позволяет работать на кусковой извести и обеспечить меньшие эксплуатационные расходы, связанные с ремонтом днищ и обслуживанием трубопроводов.

## **1.8 Конвертерные процессы с комбинированной продувкой**

Стремление совместить преимущества конвертерных процессов с верхней (возможность регулирования процесса шлакообразования путем изменения режима продувки, использование кусковой извести и др.) и донной (интенсивное перемешивание ванны, уменьшение окисленности металла и шлака, снижение количества выбросов и угара, возможность глубокого обезуглероживания металла и др.) продувкой привело к созданию комбинированных конвертерных процессов, предусматривающих следующие принципиально различающиеся варианты продувки:

1) верхняя и донная подача кислорода;

2) верхняя подача кислорода и донная подача инертного газа.

Конвертерный процесс с комбинированной (верхней и донной) подачей кислорода обладает наибольшими технологическими возможностями, но по конструкции является самым сложным. Поэтому наибольшее распространение получил конвертерный процесс с верхней подачей кислорода и донной подачей нейтрального газа через фурмы (диаметром до 10 мм) или пористые огнеупорные блоки, имеющие направленные каналы диаметром 0,5-1,5 мм. Такая технология значительно проще, чем с комбинированной подачей кислорода, но позволяет сохранить основное преимущество донной продувки – хорошее перемешивание ванны и связанные с ним технологические преимущества. Удельная интенсивность подачи нейтрального газа изменяется от 0,01 до 0,5 м<sup>3</sup>/т·мин в зависимости от конструкции продувочных уст-

ройств и периода продувки. В качестве нейтрального газа обычно используют азот, который намного дешевле аргона. Продувка металла азотом в течение всей плавки приводит к повышению содержания его в металле, поэтому для снижения содержания азота в последние 2-4 минуты продувки через дно подают аргон, а после завершения окислительного рафинирования ванну могут дополнительно продувать аргоном в течение 1-3 мин. Суммарный расход нейтральных газов обычно не превышает 1,5-1,7 м<sup>3</sup>/т стали

Отличительной особенностью вариантов донной подачи нейтрального газа через фурмы и пористые блоки является то, что при использовании фурм через них необходимо подавать газ в течение всего периода плавки во избежание их заливания металлом и шлаком. При вдувании газов через пористые огнеупорные блоки из-за малого диаметра (1-1,5 мм) газопроводящих каналов (пор), жидкий металл в них не затекает даже при прекращении подачи газа, поэтому подача газов может начинаться и прекращаться в любой момент плавки. Для сокращения расхода инертного газа в межпродувочные периоды донные фурмы обычно переводят на воздушное дутье, которое значительно дешевле азота. Другой отличительной особенностью донных фурм является то, что при их использовании не допускается ремонт футеровки днища торкретированием, тогда как при применении пористых продувочных блоков такой ремонт возможен при использовании специальных пористых смесей.

Количество донных фурм или продувочных блоков увеличивается пропорционально вместимости конвертера и интенсивности продувки от 4 до 16 шт при использовании многоканальных продувочных блоков и до 24 шт при применении одиночных фурм. Размещают продувочные устройства равномерно от центра днища в пределах 0,6-0,7 его диаметра. Стойкость продувочных устройств сопоставима со стойкостью футеровки днища и составляет до 1000 плавов.

Количество донных продувочных устройств, их размещение и внутренний диаметр определяются емкостью конвертера и необходимой интенсивностью продувки.

Таким образом, технология комбинированной продувки металла кислородом сверху и нейтральными газами снизу является наиболее перспективным вариантом конвертерного процесса поскольку совмещает в себе все достоинства верхней и донной продувки и в то же время требует минимальных затрат на переоборудование конвертера (верхнего дутья) и цеховых коммуникаций.

## 2 Выплавка стали в мартеновских печах

Еще в начале XVII века была предложена идея выплавке стали в отражательных печах, которая воплотилась в 1784 году с появлением, так называемой, пудлинговой (от англ. *puddle* - месить) печи. Однако, в таких печах сжигание топлива даже с высокой теплотой сгорания при подаче холодного воздуха не могло обеспечить температуру в плавильном пространстве более 1420-1460 °С. При этой температуре только металл, содержащий более 1,5 % С, может находиться в жидком состоянии, но для разливки его в слитки нужно иметь более высокую температуру (на 60-80 °С). Недостатком металлургической техники того времени было также низкое качество огнеупорных материалов, поэтому до середины XIX века основным способом получения высокоуглеродистой стали в сравнительно малых количествах был тигельный (от нем. *Tiegel*) процесс.

С открытием в 1856 г. Вильгельмом и Фридрихом Сименсами (Германия) принципа регенерации тепла, стала возможной утилизация тепла отходящих газов и в 1864 г. Эмилю и Пьеру Мартенам впервые удалось получить сталь в жидком состоянии путем сплавления твердого чугуна и скрапа на подду пламенной отражательной печи, оснащенной регенераторами. Применение регенераторов, использовавших тепло отходящих из плавильного пространства продуктов сгорания для подогрева газообразного топлива и воздуха, расходуемого для его сжигания, позволило существенно повысить температуру горения топлива и обеспечило достаточно высокие температуры в рабочем пространстве печи.

Таким образом, появилась возможность переплава отходов самого металлургического производства – стального лома, который невозможно было перерабатывать в бессемеровских (и томасовских) конвертерах.

В России и Франции этот процесс производства жидкой стали получил название «мартеновский», в Западной Европе – «сименс-мартеновский», а в Великобритании и США – «процесс на открытом подду» (*open hearth process* или сокращенно *OH-process*). Сначала процесс был «кислым», то есть футеровка печи выполнялась из кислых (песок, диоксид кремния) огнеупоров, а с 1879 г. (с появлением томасовских конверторов) футеровку мартеновских печей стали изготавливать из основных (доломит, магнезит) огнеупоров, что резко повысило качество выплавляемой стали.

### 2.1 Принцип и схема работы мартеновской печи

В зависимости от химического состава стали и способа ее разливки температура металла на выпуске из сталеплавильного агрегата, в частности, из мартеновской печи, должна составлять 1600-1650 °С. Поскольку недостаток тепла для проведения процесса в мартеновских печах покрывается за счет сжигания топлива, то металл может быть нагрет до требуемой температуры только тогда, когда образующийся при горении топлива факел пламени будет иметь температуру на 100-150 °С выше, чем температура жидкого металла на выпуске из печи, то есть 1750-1800 °С.

Теоретическая температура горения любого топлива определяется уравнением

$$t_{\text{гор}} = \frac{Q_{\text{T}} + Q_{\text{ф}}}{V_{\text{пс}} \cdot C_{\text{пс}}},$$

где  $Q_{\text{T}}$  – теплота сгорания топлива;  
 $Q_{\text{ф}}$  – физическое тепло нагретых воздуха и горючих газов;  
 $V_{\text{пс}}$  – объем продуктов сгорания;  
 $C_{\text{пс}}$  – теплоемкость продуктов сгорания.

Из уравнения следует, что повысить теоретическую температуру факела можно при использовании топлива с высокой теплотой сгорания (мазута, природного газа), повышении температуры подогрева воздуха и уменьшении объема продуктов сгорания. Последнее достигается обогащением кислородом воздуха для сжигания топлива (до 25-30 %), что приводит к уменьшению количества балластного азота в продуктах сгорания. В «современном» мартеновском производстве применяются все перечисленные способы повышения температуры факела, что позволяет отказаться от подогрева топлива, поэтому действующие мартеновские печи имеют только одну пару регенераторов, осуществляющих подогрев воздуха.

*Устройство и схема работы мартеновской печи.* Мартеновская печь симметрична по своей конструкции и состоит из верхнего и нижнего строений (рисунок 20). Верхнее строение печи, расположенное над рабочей площадкой цеха, состоит из рабочего пространства, головок и вертикальных каналов. В рабочем пространстве, имеющем форму вытянутого параллелепипеда с арочным сводом и подом в виде ванны, проводится собственно выплавка стали, то есть протекают процессы окислительного рафинирования, генерации и передачи тепла. В торцах рабочего пространства расположены головки, служащие для подвода топлива и воздуха и отвода продуктов сгорания. Головки оборудованы газомазутными горелками, формирующими жесткий, направленный к ванне печи высокотемпературный факел пламени. Головки соединяются с нижним строением печи вертикальными каналами. Нижнее строение печи, расположенное под рабочей площадкой цеха, состоит из шлаковиков, регенераторов и боровов с перекидными клапанами. В шлаковиках происходит улавливание крупной плавильной пыли и шлака, выносимых из рабочего пространства с отходящими газами. К шлаковикам примыкают регенераторы, в которых осуществляется подогрев воздуха, подаваемого в рабочее пространство для сжигания топлива. Тепло для нагрева воздуха аккумулируется в насадках регенераторов от дымовых газов, направление движения которых, а также воздуха и топлива периодически изменяется перекидными клапанами, установленными на газовых трактах. Таким образом, насадки регенераторов попеременно работают на аккумуляцию тепла отходящих газов и нагрев воздуха для горения топлива. Нижние части обоих регенераторов при помощи боровов соединены с перекидными клапанами, назначение которого периодически изменять режим работы регенераторов и реверсировать факел пламени в рабочем пространстве мартеновской печи. Перекидные клапаны соединены трубопроводами с вентилятором и боровами с дымовой трубой. На современных мартеновских печах между перекидными клапанами и дымовой трубой устанавли-

вают котлы-утилизаторы (для утилизации тепла дыма) и системы газоочистки (электрофильтры).

Современные большегрузные мартеновские печи оборудованы 5 завалочными окнами, 2 торцевыми газомазутными горелками, 2 регенераторами для подогрева воздуха и сводовыми кислородными фурмами (от 1 до 3 шт).

Тепловая работа мартеновской печи заключается в следующем. Воздушный вентилятор непрерывно подает дутье, которое перекидным клапаном направляется в один из регенераторов (рисунок 20 - правый регенератор), насадка которого предварительно нагрета. В регенераторе воздух за счет накопленного тепла насадки нагревается до 1000-1200 °С и проходя через шлаковик и вертикальный канал поступает в правую головку печи. Из головки горячий воздух совместно с топливом, подаваемым через газомазутную горелку, поступает в рабочее пространство печи, где происходит воспламенение топлива и формирование факела пламени, имеющего температуру 1800-1900 °С.

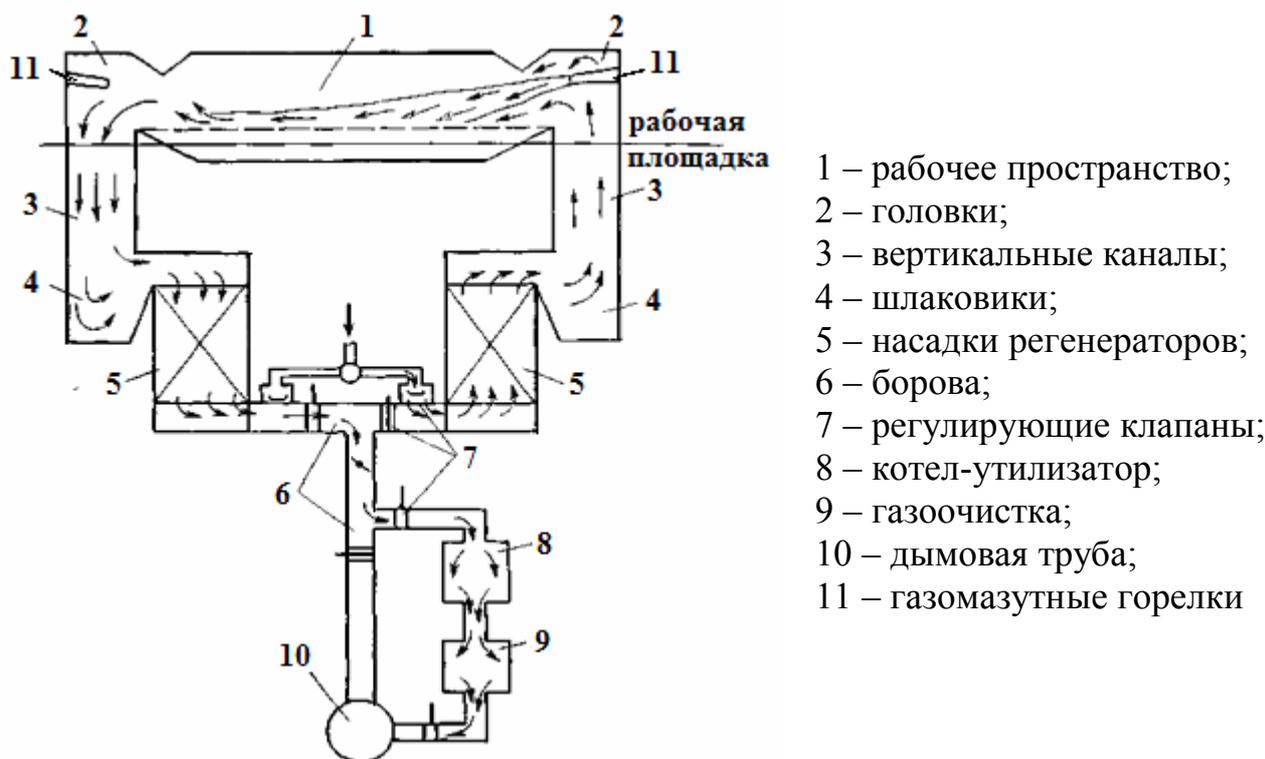


Рисунок 20 – Схема мартеновской печи

Продукты сгорания топлива (и переходящие в них газообразные продукты окислительного рафинирования) покидают рабочее пространство за счет тяги трубы с температурой 1650-1700 °С через противоположную (левую) головку. Далее газы движутся по вертикальному каналу в шлаковик, где происходит оседание крупной плавильной пыли и капель жидкого шлака. Затем дымовые газы с температурой 1500-1550 °С поступают в левый регенератор, насадка которого нагревается, аккумулируя тепло отходящих продуктов горения. По истечении определенного промежутка времени наступает момент, когда насадка правого регенератора уже не способна нагревать воздух до заданного уровня (1000-1200 °С), а насадка левого регенератора перегревается настолько, что не способна эффективно аккумулировать тепло отходящих газов. Тогда производят, так называемую, «перекидку клапанов»,

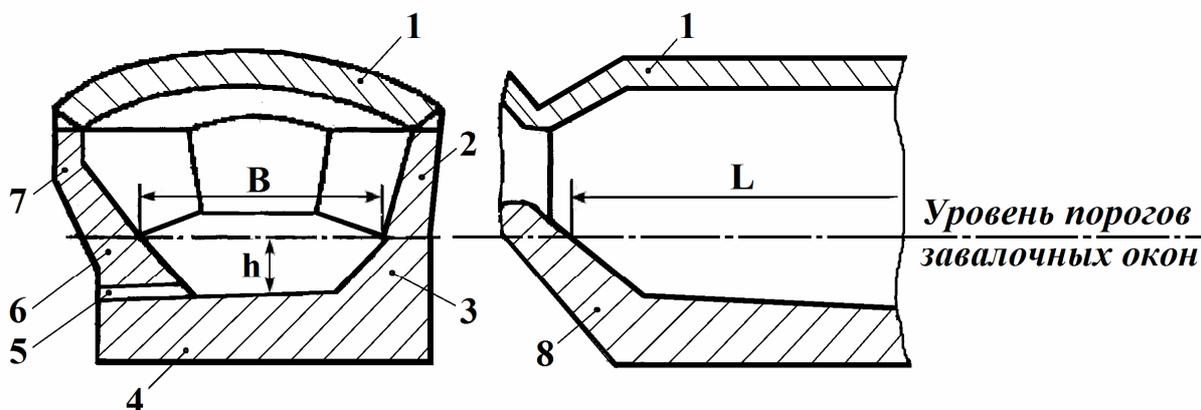
изменяя направление движения газовых потоков в печи путем открытия/закрытия соответствующих регулирующих клапанов. В результате холодный воздух направляется через хорошо нагретый левый регенератор, а продукты сгорания уходят в правую сторону печи, постепенно нагревая остывший правый регенератор. Реверсирование газовых потоков производят каждые 5-20 мин в зависимости от тепловой мощности насадок регенераторов.

Дымовые газы выходят из насадки регенератора с температурой 500-700 °С и по системе боровов направляются в котел-утилизатор (для утилизации тепла) и газоочистку, и покидают газовую систему печи через дымовую трубу, высота которой обеспечивает требуемую тягу.

## 2.2 Назначение и устройство отдельных элементов мартеновской печи

### 2.2.1 Рабочее пространство печи

В рабочем пространстве печи протекают все технологические процессы выплавки стали, начиная от загрузки шихты и кончая выпуском готового ("сырого") металла, поэтому его конструкция должна обеспечивать высокую эффективность протекающих процессов. По форме рабочее пространство представляет собой камеру сложного профиля (рисунок 21), ограниченную подом (подиной), сводом, передней и задней стенками, а с торцов головками печи.



1 – свод, 2 – передняя стенка, 3 и 6 – продольные откосы, 4 – подина, 5 – сталевыпускное отверстие, 7 – задняя стенка, 8 – поперечный откос, L – длина ванны, B – ширина ванны, h – глубина ванны

Рисунок 21 – Рабочее пространство мартеновской печи

Часть рабочего пространства, расположенная ниже уровня порогов завалочных окон и сформированная подом, продольными и поперечными откосами, называется ванной печи. В передней стенке печи, являющейся продолжением переднего продольного откоса (начиная от уровня порогов) имеются проемы – завалочные окна (3 или 5 шт в зависимости от садки печи), через которые в рабочее пространство загружают твердую шихту и заливают (по приставному желобу) жидкий чугун. Завалочные окна закрывают водоохлаждаемыми и защищенными изнутри огнеупорным кирпичем крышками. Задняя стена рабочего пространства является естественным

продолжением заднего продольного откоса. На границе задней стенки и подины предусмотрено отверстие для выпуска плавки – сталевыпускное отверстие. Сверху рабочее пространство перекрыто сводом в форме арки, обеспечивающим хорошие оптические свойства печи.

Основными конструктивными параметрами рабочего пространства являются площадь пода ( $S$ , м<sup>2</sup>), длина ( $L$ , м), ширина ( $B$ , м) на уровне порогов рабочих окон, а также глубина ванны ( $h$ , мм).

Из всех элементов печи рабочее пространство находится в наиболее тяжелых условиях, поскольку подвергается воздействию высоких температур, резким тепловым и механическим ударам, а также химическому воздействию расплавленных металла и шлака. Поэтому от стойкости огнеупорных материалов, из которых выполняется футеровка печи, зависит продолжительность межремонтного периода. В зависимости от специфики работы отдельных элементов рабочего пространства для их изготовления применяют огнеупорные материалы с различными свойствами:

- кислые – динасовый кирпич, кварцевый песок;
- основные – магнезитовый кирпич, магнезитовый порошок, доломит;
- нейтральные – шамот, хромомагнезит, магнезитохромит, высокоглиноземистый шамот, форстерит.

*Подина печи.* Огнеупорные материалы, применяемые при изготовлении подины мартеновской печи, должны соответствовать типу шлака, под которым проводится плавка (рисунок 22) во избежание активного химического взаимодействия шлака с огнеупорным материалом подины и разъемлением последней. Поэтому рабочий слой футеровки печи, работающей основным процессом, выполняют из магнезитового кирпича с наваркой из магнезитового порошка или молотого доломита. При работе под кислыми шлаками, рабочий слой подины выкладывают из динасового кирпича (динас – кислый огнеупорный материал, содержащий не менее 93% кремнезёма) с наваркой из кварцевого песка. Общая толщина футеровки подины мартеновских печей составляет 1000-1500 мм. Продольные и поперечные откосы печи, являющиеся стенами ванны, футеруются аналогично подине.

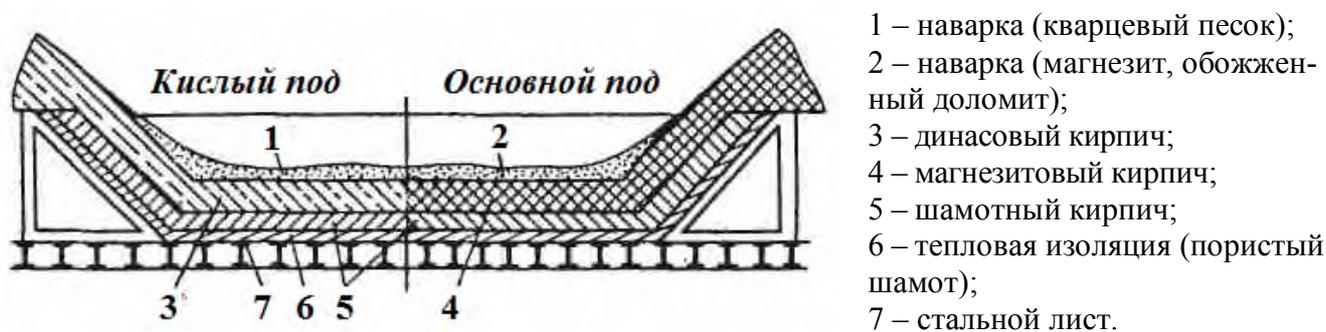


Рисунок 22 - Устройство кислого и основного подов мартеновской печи

*Задняя и передняя стенки* мартеновской печи, являющиеся продолжением продольных откосов, работают (особенно в нижней части) почти в тех же условиях, что и подина, так как они также соприкасаются с жидким металлом и шлаком. Поэтому

заднюю и переднюю стенки кислой мартеновской печи выкладывают из динасового кирпича, основной мартеновской печи – из магнезитового.

Наварная часть подины и откосов ремонтируется после каждой плавки для чего на изъеденные места кислой подины набрасывают песок, а основной подины – магнезитовый или доломитовый порошок. Эту операцию называют заправкой печи.

*Свод печи* практически не соприкасается со шлаком, поэтому его можно изготавливать из кислых и основных огнеупорных материалов независимо от типа процесса. Своды мартеновских печей изготавливают из динасового (более 93 %  $\text{SiO}_2$ ) или магнезитохромитового (8-10 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и не менее 60 %  $\text{MgO}$ ) кирпича, имеющих свои достоинства и недостатки.

Достоинствами свода из динасового кирпича является его относительно невысокая стоимость, обусловленная как низкими затратами на материал, так и упрощением конструкции свода, выполняемого самонесущим в виде арки. Последнее связано со свойствами динаса, который в процессе эксплуатации сваривается в монолит, повышая надежность и герметичность свода. Кроме того, относительно низкий коэффициент теплового расширения и теплопроводности динасовых огнеупоров обеспечивает снижение тепловых потерь. Недостатками динасового свода являются пониженная огнеупорность – до 1700 °С, что ограничивает температуру факела и производительность, а также низкая химическая стойкость под воздействием оксидов железа плавильной пыли. В итоге стойкость свода из динасовых кирпичей составляет 200-350 плавов.

Магнезитохромитовый кирпич характеризуется более высокой огнеупорностью (до 1800 °С), что способствует повышению производительности печи и повышению стойкости свода до 1000 плавов. Кроме того, свод из магнезитохромита более устойчив против разъедания брызгами шлака и металла, чем динасовый. Однако при изготовлении свода из магнезитохромитового кирпича приходится учитывать ряд особенностей его эксплуатации:

- плохая свариваемость (не образуют монолита при высоких температурах)
- более высокий коэффициент теплового расширения, что приводит к раскрытию наружных швов и возникновению высоких напряжений сжатия на внутренней части свода, приводящих к появлению сколов и разрушению кирпичей;
- повышенная теплопроводность и большие неплотности кладки (раскрытые швы) обуславливают более высокие тепловые потери;
- более высокий удельный вес (в 1,5 раза больше, чем у динаса).

Указанные особенности не позволяют выполнять свод из магнезитохромитового кирпича распорно-арочной конструкции. Поэтому такой свод выполняют распорно-подвесным, каждый кирпич которого через систему подвесок подвешен к металлическому каркасу, что усложняет и удорожает конструкцию. Однако возможность повысить температуру в печи при использовании магнезитохромитового свода, а также увеличить срок службы свода делает устройство сложной системы подвесок рентабельным, поэтому своды такого типа нашли широкое применение.

### 2.2.2 Головки печи

Головки, примыкающие по торцам к рабочему пространству, служат для подвода топлива и воздуха, а также отвода продуктов горения из рабочего пространства. При этом, в то время как через одну из головок подается топливо и воздух для его сжигания, через противоположную головку отводятся из рабочего пространства продукты горения. Головки оборудованы газомазутными горелками, формирующими жесткий, направленный к ванне печи высокотемпературный факел пламени. При этом, конструкция головок должна обеспечивать выполнение следующих требований:

- создавать условия интенсивного перемешивания топлива с воздухом, обеспечивающие полное сжигание топлива в рабочем пространстве печи;
- формировать направленный к ванне (по всей ее длине) факел пламени, обеспечивающий высокую интенсивность теплопередачи;
- оказывать минимальное сопротивление при отводе продуктов сгорания из рабочего пространства.

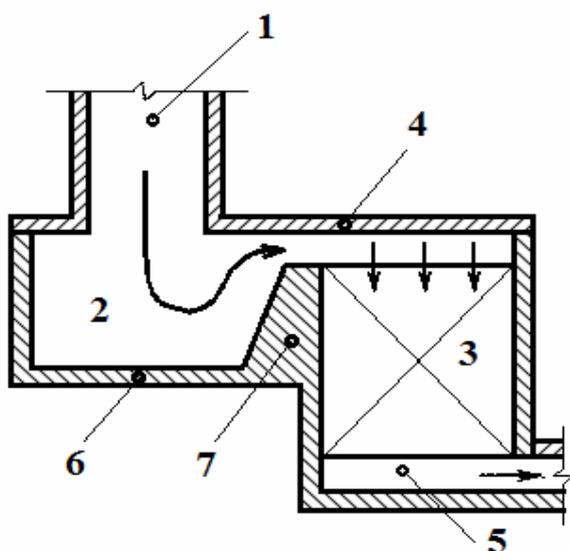
Первые два требования, определяющие эффективность тепловой работы печи, выполняются при уменьшении выходного сечения головки (головка Вентури), при котором увеличивается скорость и степень турбулентности воздушного потока, подаваемого в печь на горение. Однако при этом увеличивается сопротивление для отвода продуктов горения, что ведет к выбиванию газов через завалочные окна (и другие неплотности рабочего пространства) и вызывает необходимость увеличивать тягу (высоту дымовой трубы). Поэтому, в зависимости от условий работы, выбирают промежуточный вариант. Учитывая условия службы головок, контактирующих с запыленными высокотемпературными газами, их выполняют из термостойкого магнетитохромитового кирпича.

Головки связаны вертикальными каналами со шлаковиками, представляющими собой просторные камеры для очистки продуктов горения от плавильной пыли и капель жидкого шлака.

### 2.2.3 Шлаковики

Шлаковики служат для улавливания плавильной пыли и шлаковых частиц, уносимых продуктами сгорания из рабочего пространства, и тем самым предохраняют насадки регенератора от засорения. Шлаковик по конструкции является простейшим пылеуловителем инерционного типа (рисунок 23) и представляет собой камеру, вытянутую в сторону регенератора. Основными элементами конструкции шлаковика являются: лещадь, боковые и торцевые стенки, перевал, отделяющий шлаковик от регенератора и свод.

Газы, поступающие из вертикального канала в шлаковик, имеющий большой объем и поперечное сечение, теряют скорость и изменяют направление движения, а крупные частички плавильной пыли (и шлака) под действием инерции и гравитации оседают на дне (лещади) шлаковика. В результате 50-75 % крупной плавильной пыли оседает в шлаковиках, а более мелкие фракции оседают в насадках регенераторов (10-25 %) и удаляются в системе газоочистке и через дымовую трубу.



- 1 – вертикальный канал;
- 2 – шлаковик;
- 3 – насадка регенерата;
- 4 – подвесной свод наднасадочного пространства;
- 5 – поднасадочное пространство;
- 6 – лещадь (дно) шлаковика;
- 7 – перевал шлаковика

Рисунок 23 – Устройство шлаковиков и регенераторов мартеновской печи

Температура проходящих через вертикальные каналы и шлаковики газов превышает  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а содержащаяся в них пыль представлена, главным образом, основными оксидами (в том числе 60-80 % окислов железа), активно реагирующими с кислыми огнеупорами. Поэтому футеровку этих конструктивных элементов выполняют из термостойкого магнезитохромитового кирпича, что обеспечивает высокую стойкость футеровки и предотвращает приваривание плавильной пыли к лещади шлаковика (что облегчает очистку шлаковика в период ремонта).

Размеры шлаковика рассчитывают так, чтобы его объема хватало для хранения плавильной пыли, улавливаемой за весь межремонтный период. При этом принимают, что на 1 т выплавляемой стали в шлаковиках осаждается 7-12 кг пыли.

## 2.2.4 Регенераторы

К шлаковикам примыкают регенераторы, насадки которых попеременно то аккумулируют тепло отходящих продуктов горения, то нагревают воздух для горения топлива. Регенератор представляет собой камеру, заполненную насадкой (рисунок 23), которая представляет собой решетку из огнеупорных кирпичей с большой тепловоспринимающей поверхностью, что способствует быстрой теплоотдаче от дымовых газов к насадке и от насадки к воздуху, поступающему в печь. Насадку выполняют вертикальными изолированными (или сообщающимися) друг от друга каналами.

Регенераторы должны обеспечивать относительно постоянную температуру подогрева воздуха –  $1000\text{-}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Повышение эффективности тепловой работы регенераторов обеспечивается при увеличении площади поверхности нагрева насадок (зависит от объема насадки, формы и сечения каналов), и правильном выборе материала для изготовления насадки. Верхние ряды насадки работают в наиболее тяжелых условиях (температура до  $1500\text{-}1550\text{ }^{\circ}\text{C}$  при высокой запыленности), поэтому их выполняют из термостойкого магнезитохромитового или форстеритового кирпи-

ча. Нижние ряды насадок работают при температурах менее 1000-1200 °С, поэтому их выкладывают из более дешевого и достаточно прочного шамотного кирпича.

Из поднасадочного пространства отходящие газы при температуре 500-700 °С попадают в борова, которые предназначены для подвода к регенераторам воздуха и отвода от них продуктов сгорания к трубе или к котлу-утилизатору.

### **2.2.5 Перекидные клапаны и борова**

Поднасадочные пространства регенераторов при помощи боронов соединены с перекидными клапанами, назначение которых состоит в периодическом изменении направления движения газов по системе печи (реверсирование газового потока). Перекидные клапаны представляют собой совокупность запорных устройств (шиберов, клапанов, дросселей и др.), установленных в боровах и воздухопроводах. Операция по реверсированию газового потока, называемая «перекидкой клапанов», осуществляется автоматически.

Борова представляют собой подземные дымоходы, предназначенные для отвода дымовых газов от регенераторов и подвода к ним воздуха. Борова работают при умеренных температурах (до 600-800 °С), поэтому их выкладывают из шамотного кирпича (рабочий слой). Из боронов дымовые газы поступают в дымовую трубу (после утилизации тепла и очистки).

### **2.2.6 Каркас мартеновской печи**

Кладка рабочего пространства мартеновских печей находится в металлическом каркасе, обеспечивающем сохранение формы и размеров основных элементов печи при воздействии механических и термических нагрузок. Детали каркаса, подвергающиеся наибольшему тепловому воздействию, делают охлаждаемыми (пятовые балки, рамы и заслонки завалочных окон и др.) При этом с охлаждающей водой теряется до 15 % общего тепла, вводимого в печь. Используют как водяное, так и испарительное охлаждение.

## **2.3 Основные особенности и разновидности мартеновского процесса**

Отличительными особенностями мартеновского процесса, как способа получения стали путем сплавления лома и чугуна на подине отражательной печи, являются:

1. **Недостаток собственного тепла процесса** для проведения плавки. Для плавления твердых шихтовых материалов и нагрева жидкого металла и шлака до заданной температуры, а также для компенсации значительных тепловых потерь, вызываемых большой продолжительностью плавки, недостаточно физического и химического тепла шихтовых материалов. Недостаток тепла компенсируется сжиганием топлива в рабочем пространстве печи и зависит от разновидности процесса, вместимости печи, продолжительности плавки и др.

2. **Окислительный характер атмосферы рабочего пространства** создается в результате подачи воздуха на горение с избытком (сверх теоретически необходимо-

го на 15-20 %), что обеспечивает полное сгорание топлива в пределах рабочего пространства печи и более эффективное использование выделяющегося при этом тепла. Продукты сгорания топлива при этом состоят из окислительных газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  и некоторого количества нейтрального азота  $\text{N}_2$ . Кроме повышения эффективности использования топлива, газовая фаза рабочего пространства оказывает окислительное воздействие на ванну: за время плавки ванна поглощает до 3 % кислорода (от массы металла), который расходуется на окисление примесей (и частично железа).

**3. Основное количество тепла к ванне поступает сверху от факела**, поэтому температура шлака выше, чем металла: на 70-100 °С в начале доводки и 20-50 °С в конце плавки. Выравниванию температуры по глубине ванны способствуют пузырьки  $\text{CO}$ , выделяющиеся в результате окисления углерода и приводящие к «кипению» ванны, однако некоторый перепад температур по глубине ванны все же сохраняется. По длине печи температура металла также неодинакова: под факелом температура металла несколько выше, чем у отводящих головок.

**4. Участие пода печи в протекающих процессах**, которое проявляется в «подовом» кипении ванны и влиянии на состав шлака.

**5. Участие шлака в процессах тепло и массообмена.** Поскольку металл большую часть плавки находится под слоем жидкого шлака, то передача тепла от факела, кислорода из атмосферы или твердых окислителей, а также процессы удаления серы и фосфора протекают при обязательном участии шлака. По существу руководство ходом плавки заключается в воздействии на состав и свойства шлака с целью получения металла нужного состава и качества.

Разновидности мартеновского процесса определяются соотношением между потребностью в кислороде для окислительного рафинирования ( $V_{\text{O}_2}^{\text{ТРЕБ}}$ ) и поступлением кислорода из окислительной атмосферы печного пространства за время плавки ( $V_{\text{O}_2}^{\text{АТМ}}$ ). Потребность в кислороде зависит от количества окисляющихся примесей, определяемых исходным составом металлошихты и требуемым содержанием углерода в металле на выпуске. Поступление же кислорода в ванну за время плавки определяется продолжительностью процесса, окислительными свойствами печной атмосферы, а также физико-химическими свойствами и количеством шлака. Все эти факторы находятся в тесной взаимосвязи с компонентным составом металлошихты: соотношение чугуна и лома. Таким образом, соотношение между поступающим кислородом и потребностями в нем может быть различным в зависимости от доли чугуна в шихте, что и определяет **основные разновидности** (варианты) мартеновского процесса: скрап-рудный, скрап-процесс и скрап-угольный мартеновский процесс.

*К основным разновидностям мартеновского процесса относят:*

**1. Скрап-рудный процесс** используется при наличии жидкого чугуна (на комбинатах с полным циклом), доля которого в составе металлошихты составляет 50-70 %. В этом случае  $V_{\text{O}_2}^{\text{ТРЕБ}} > V_{\text{O}_2}^{\text{АТМ}}$ , поэтому для компенсации недостатка в кислороде и интенсификации окислительного рафинирования недостающий кислород вводят с твердыми окислителями (агломерат, окатыши, железная руда) в самом начале процесса (в завалку) - до 10-20 % от массы металлошихты. Если при высоком расходе чугуна в мартеновских печах процесс вести без интенсификации твердыми окислителями, то продолжительность плавки увеличивается вследствие недостаточной скорости поступления кислорода из атмосферы рабочего пространства печи.

2. **Скрап-процесс** используется на заводах, не имеющих доменного производства, поэтому основной составляющей металлической шихты является металлический лом. Доля твердого чугуна обычно составляет 25-45 %. В этом случае  $V_{O_2}^{ТРЕБ} = V_{O_2}^{АТМ}$ , поэтому дополнительных источников кислорода не требуется. Твердые окислители используют в небольших количествах (до 1-2 %) по ходу плавки (в период доводки) для синхронизации обезуглероживания и нагрева ванны. Поэтому основным источником кислорода в этом случае является печная атмосфера.

3. **Карбюраторный (скрап-угольный) процесс** применяется при расходе чугуна до 15 %, то есть при доле лома 85-100 %. При таком варианте плавки, вследствие большой ее продолжительности, поступление кислорода из газовой фазы больше потребностей в нем, то есть содержание углерода в исходной шихте оказывается значительно меньше, чем требуется для нормального ведения процесса. Для связывания избыточного кислорода, поступающего в ванну из атмосферы рабочего пространства, в шихту вводят углеродсодержащие материалы (карбюраторы): антрацит, кокс, графит, каменный или древесный уголь и др.

В зависимости от вида огнеупорных материалов, используемых для футеровки мартеновской печи, существует две разновидности мартеновского процесса – кислый и основной.

**Кислые мартеновские печи** футеруют динасовым кирпичом с наварным подом из кварцевого песка, поэтому плавку ведут под кислым шлаком, что исключает возможность удаления серы и фосфора. В этом случае для получения качественной стали требуется высокое качество исходной шихты, что существенно повышает стоимость кислой стали. Вместе с тем, при наличии хорошей шихты, благодаря самораскислению металла под воздействием кислой футеровки и углерода (растворенного в металле) и малой газопроницаемости кислого шлака, выплавляемая сталь характеризуется чистотой по сере и фосфору, низким содержанием кислорода, газов и неметаллических включений, имеющих округлую форму и не деформирующихся при прокатке. В результате кислая сталь обладает меньшей анизотропией механических свойств, поэтому ее используют для изготовления изделий ответственного назначения (коленчатых валов, роторов турбин и др.). Однако несмотря на высокие качества кислой мартеновской стали, область ее применения постепенно сужается, что связано с постоянным улучшением качества стали, выплавляемой в основных сталеплавильных агрегатах, а также высокой стоимости кислой стали.

**Основные мартеновские печи** футеруют огнеупорными материалами на основе магнезита, доломита и магнезитохромита, что позволяют работать со шлаками высокой основности и выплавлять качественную сталь из шихты любого качества. Кроме того, преимуществами основного процесса является более высокая производительность и стойкость футеровки. Поэтому подавляющее количество металла, получаемого мартеновским способом, выплавляют в основных мартеновских печах.

## 2.4 Технология мартеновской плавки

### 2.4.1 Основные периоды мартеновской плавки скрап-рудным процессом

Процесс выплавки стали в мартеновской печи вне зависимости от варианта плавки состоит из следующих периодов: заправка печи; завалка и прогрев твердых шихтовых материалов; заливка жидкого чугуна (завалка твердого чугуна) и плавление; доводка плавки; выпуск металла и шлака. Выпуск металла, как правило, сопровождается операцией по его раскислению и легированию.

Ниже рассмотрен технологический процесс наиболее распространенного варианта выплавки стали скрап-рудным процессом в основной мартеновской печи.

*Заправка* печи производится (после каждой плавки) для восстановления изношенных за время плавки участков наварки передней и задней стенок, а также продольных и поперечных откосов ванны. Для этого, в ходе заправки сталевар с помощью заправочной машины посыпают магнезитовым порошком («пудрой») те места на задней стенке и заднем и боковых откосах, которые сильнее всего пострадали в предыдущей плавке. Приваривание заправочного материала к футеровке улучшается при высокой температуре рабочего пространства, поэтому заправка задней стенки выше уровня ванны производится в период доводки предыдущей плавки, а заправка откосов на уровне шлака и ниже – во время выпуска плавки. После выпуска плавки сталевыпускное отверстие очищают от остатков стали и шлака, после чего заделывают магнезитовым порошком с хромбетоном: со стороны печи при помощи заправочной машины, со внешней стороны – вручную (трамбовкой).

*Завалка* твердых шихтовых материалов (стальной лом, твердые окислители, флюсы) производится с помощью специальных мультдозавалочных машин в определенном порядке, исключающем приваривание основного флюса к подине и обеспечивающем хорошее усвоение тепла факела (и исключение перегрева свода) за счет высокой теплопроводности верхних слоев. Рациональный порядок расположения твердых шихтовых материалов на подине представлен на рисунке 24.

В процессе завалки для ускорения удаления гидратной влаги и прогрева шихты, загружаемый в печь известняк подвергают перемешиванию (шуровке). Для ускорения завалки шихтовые материалы для плавки должны быть загружены в соответствующие емкости (мульды) еще до выпуска предыдущей плавки и поданы на площадку в том порядке, в каком будут загружаться.

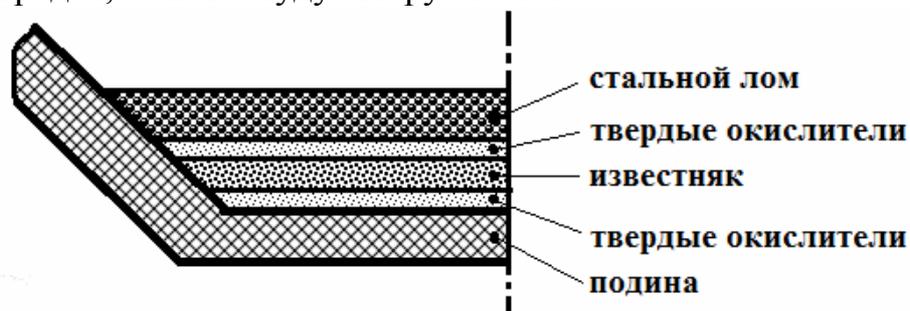


Рисунок 24 – Порядок завалки твердых шихтовых материалов при основном скрап-рудном мартеновском процессе

*Прогрев* твердых шихтовых материалов служит подготовительной операцией перед заливкой жидкого чугуна, предотвращающей «закозление» (застывание) заливаемого чугуна, что ведет к замедлению окислительного рафинирования и шлакообразования, а также увеличению продолжительности периода плавления. Кроме того, во время неактивного состояния ванны в шлаке накапливается большое количество оксидов железа, что при нагреве чугуна до жидкоподвижного состояния может привести к выбросам шлака и металла из печи из-за интенсивного окисления углерода чугуна кислородом оксидов железа. Аналогичные явления происходят и при заливке чугуна на перегретую шихту, поэтому очень важно обеспечивать оптимальную температуру прогрева твердых шихтовых материалов.

Прогрев твердых шихтовых материалов должен проводиться до температуры не менее 1100-1200 °С, однако из-за технической сложности контроля температуры шихты, оценивают температуру нагрева лома (визуально по светимости), верхние слои которого должны быть прогреты до температуры не менее 1250-1350 °С. Прогрев шихты можно считать законченным после небольшой ее осадки, легкого оплавления кромок и исчезновения темных пятен на поверхности лома.

Прогрев шихты осуществляется теплом факела и начинается еще в период завалки, хотя формально периодом прогрева считается время от окончания завалки металлолома до начала заливки чугуна. Его длительность зависит от скорости и порядка завалки, теплопроводности и количества шихтовых материалов, теплового режима работы печи и др. Для ускорения прогрева сыпучие загружают послойно и перемешивают для вскрытия непрогретой массы. Для повышения поглощения тепла шихтой во время прогрева наверх загружают более крупную металлическую шихту, имеющую большую теплопроводность. В начале периода прогрева для увеличения емкости ванны и сокращения тепловых потерь, пороги завалочных окон подсыпают сырым доломитом (формируют «ложные пороги»), а сами завалочные окна закрывают крышками.

При проведении периода прогрева также важно не допустить перегрева шихты, что может привести к выбросам металла и шлака из печи при заливке чугуна вследствие бурного окисления углерода.

После прогрева шихтовых материалов в печь заливают жидкий чугун.

*Заливка жидкого чугуна* осуществляется при помощи съемного или стационарного желоба. В зависимости от окисленности лома и температуры его прогрева корректируют скорость заливки чугуна для предотвращения бурного окисления углерода чугуна, сопровождающегося обильным газовыделением и выбросами металла и шлака из печи через пороги завалочных окон и перевалы головок. При нормальном прогреве металлолома скорость заливки чугуна определяется организационными возможностями и обычно составляет 15-30 мин.

*Плавление* как самостоятельный период плавки начинается после заливки жидкого чугуна. Основной задачей этого периода являются расплавление металла и перегрев его над температурой ликвидус на 40-60 °С; второстепенной – шлакообразование и предварительное рафинирование металла.

Тепловые процессы, протекающие в период плавления шихты в мартеновской ванне, схематично представлены на рисунке 25.

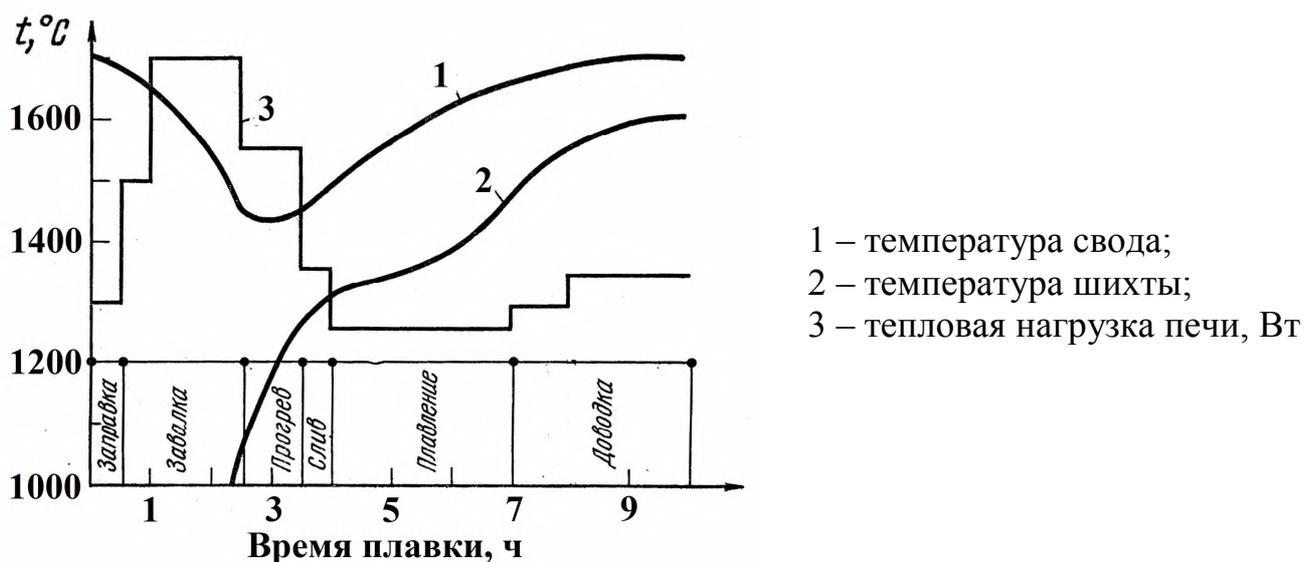


Рисунок 25 – Диаграмма температурно-теплового режима мартеновской плавки

За время плавления, кроме нагрева и плавления, идут процессы окислительного рафинирования и шлакообразования:

- окисляется весь кремний, большая часть марганца, до 50 % фосфора, а также 30-40 % углерода и частично железо;
- из продуктов окисления, а также твердых окислителей и флюсов, формируется шлак, основность которого к концу плавления повышается до 1,8-2,0 ед.

Продолжительность плавления, кроме вместимости и тепловой мощности печи, зависит от расхода твердых окислителей и шлакообразующих, количества чугуна в шихте и его температуры, степени нагрева твердых шихтовых материалов, а также режима скачивания шлака. Удаление (скачивание) образующегося в период плавления первичного шлака способствует сокращению продолжительности этого периода в результате уменьшения толщины слоя шлака и улучшения теплопередачи от факела к ванне (особенно актуально при повышенном расходе чугуна и для большегрузных печей). Кроме того, с первичным шлаком из печи удаляется большое количество кремнезема и до 50 % фосфора (в виде фосфатов железа -  $(\text{FeO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ), что способствует снижению расхода известняка (удаляемый первичный шлак имеет низкую основность  $< 1,0$ ) и упрощает дальнейшую дефосфорацию металла.

Скачивание первичного шлака происходит самотеком, сначала через шлаковые летки, а затем через «ложный порог» среднего завалочного окна. Скачивание шлака ускоряется при его вспенивании пузырьками  $\text{CO}$ , которое искусственно провоцируется сокращением подачи топлива. Более полное удаление первичного шлака обеспечивается его сгребанием при помощи перевернутой мульты (или специального гребка), надетой на хобот завалочной машины.

Шлак, стекающий из печи во время плавления после заливки жидкого чугуна, называют «сбегающим» первичным шлаком. Количество сбегающего шлака составляет 8-10 % от массы металла (50-70 % от всего образующегося во время плавления шлака). Спуск шлака продолжается до полного расплавления шихты.

Отрицательным последствием скачивания шлака является большое количество теряемого с первичным шлаком железа и марганца (в виде оксидов), поэтому на пе-

чах малой вместимости, а также при низком содержании кремния и фосфора в чугу- не скачивание шлака могут ограничивать, уменьшая тем самым потери металла.

Продолжительность периода плавления при работе на жидком чугуне составля- ет обычно 2-3 часа. Для ускорения процесса плавления (и окисления примесей) мо- гут использовать продувку металла кислородом через сводовые водоохлаждаемые фурмы. При этом, необходимо сокращать расход твердых окислителей в завалку.

*Доводка* плавки является периодом проведения окончательного рафинирования металла и нагрева металла до заданной температуры. Доводка состоит из двух ста- дий: полировки (рудного кипения) и чистого (свободного) кипения.

*Полировка* – это период активного вмешательства сталеплавильщика в ход про- цессов рафинирования и нагрева металла. В начале полировки проводят скачивание шлака периода плавления, замеряют температуру и отбирают пробы металла и ос- тавшегося в печи шлака. На основании результатов замера температуры металла и анализа проб в ванну вводят необходимые количества твердого окислителя (желез- ной руды, окатышей, агломерата или окалины) и флюсов (известь, известняк), а также осуществляют продувку кислородом через сводовые фурмы. Присадки твер- дых окислителей и продувка ванны кислородом служат для интенсификации окис- лительных процессов, а присадки извести или известняка – для повышения основно- сти шлака до пределов (до 2,5 и более), обеспечивающих требуемую глубину удале- ния серы и фосфора из металла. В зависимости от требуемой глубины удаления вредных примесей операцию по скачиванию и наведению шлака могут повторять многократно. Для разжижения шлака используют присадки боксита или плавиково- го шпата. Одновременно с рафинированием металл происходит его нагрев (в основ- ном теплом факела), интенсивность которого повышается в результате перемешива- ния ванны при окислении углерода.

Для нормального проведения полировки необходим запас по углероду, состав- ляющий 0,2-0,5 %, а также перегрев металла выше температуры плавления на 40- 60 °С, исключаяющий переохлаждение ванны. При этом, при присадках шлакообра- зующих и окислителей следует учитывать их охлаждающий эффект: введение 1 % (от массы металла) твердого окислителя охлаждает ванну на 20-25 °С, извести – на 10-15 °С, боксита - на 15-20 °С (в конвертерных процессах, то есть без поглощения тепла от факела, охлаждающее действие выше, соответственно 35-40, 15-20, 20- 25 °С). Поэтому единовременные присадки этих материалов не должны превышать 2-2,5 %.

*Период чистого кипения* заключается в окончательной подготовке металла к выпуску: завершению процессов рафинирования, нагреву металла до заданной тем- пературы, удалению из него газов и неметаллических включений. Эти процессы протекают без присадок в шлак флюсов и твердых окислителей под воздействием следующих факторов:

- окисление углерода (со скоростью 0,002-0,005 %С/мин) проводится за счет кислорода, поступающего из атмосферы печи, и накопленного в шлаке в виде окси- дов железа;

- нагрев металла до температуры выпуска (со скоростью 1-2 °С/мин) за счет тепла факела и окисления углерода;

– окончательная десульфурация металла под воздействием гомогенного высокоосновного шлака, окисленность которого снижается благодаря окислению углерода без присадок твердых окислителей;

– снижение концентрации водорода до 1-2 ppm обеспечивается благодаря наличию гомогенного шлака (препятствует поглощению водорода из атмосферы рабочего пространства) и равномерному «подовому» кипению, обеспечивающему удаление водорода в пузырях CO;

– рафинирование металл от неметаллических включений в результате спокойного «подового» кипения металла без присадок в ванну шлакообразующих и окислителей.

Период чистого кипения (и доводки) завершается, когда металл по содержанию углерода, фосфора и серы отвечает составу стали заданной марки и имеет достаточную степень нагрева. Его продолжительность обычно составляет 30-45 мин.

*Выпуск* металла и шлака производят через сталевыпускное отверстие, магнезитовую пробку в котором пробивают пикой или прожигают кислородом. Продолжительность выпуска плавки из мартеновских печей обычно колеблется в пределах 10-20 мин и в основном зависит от вместимости печи (чем меньше вместимость печи, тем меньше продолжительность выпуска). Этого времени достаточно для усвоения раскислителей и легирующих, подаваемых в процессе выпуска в сталеразливочный ковш.

*Раскисление (и легирование) стали* – завершающий этап плавки, в процессе которого из металла удаляется растворенный в нем кислород. Для раскисления в металл присаживают элементы-раскислители, имеющие большее сродство к кислороду, чем железо. Элементы-раскислители вводятся в ковш на выпуске в виде ферросплавов (ферромарганца, ферросилиция, силикомарганца, чушкового алюминия), что снижает угар дорогостоящих материалов (по сравнению с вариантом присадки раскислителей в печь). В ходе раскисления (и легирования) содержание в металле кремния, марганца и других элементов доводится до уровня, соответствующего стали заданной марки. Раскисленная сталь в ковшах перевозится разливочным краном к месту разливки.

Общая длительность плавки в мартеновских печах колеблется в пределах от 5-6 до 10-12 часов и зависит от многих факторов:

– с увеличением вместимости печи длительность плавки, при постоянстве других условий, возрастает из-за роста удельной нагрузки на подину;

– использование жидкого чугуна, повышение его температуры и доли в составе шихты способствует снижению длительности плавки из-за уменьшении продолжительности периодов загрузки и плавления;

– применение топлива с высокой теплотой сгорания (мазута, природного газа) и интенсификация его сжигания кислородом (обогащение воздуха кислородом до 30-35 %) обеспечивает уменьшение продолжительности плавки до 20-25 % по сравнению с использованием для отопления печи смеси доменного и коксового газов;

– использование кислородного дутья для прямого окисления примесей металла обеспечивает сокращение периодов плавления, доводки и всей плавки в целом. При полной замене твердых окислителей кислородом дутья возможно сокращение

продолжительность плавки в 2 и более раза, однако, в условиях мартеновского процесса интенсивность продувки ограничивается рядом конструктивных и технологических факторов.

В этих условиях продувка ванны кислородом возможна с ограниченной интенсивностью, максимально до 15-20 м<sup>3</sup>/(т·ч), тогда как в конвертерах она достигает 5-7 м<sup>3</sup>/(т·мин). Поэтому при одинаковой вместимости мартеновские печи имеют годовую производительность примерно в 10 раз меньшую, что является основным недостатком мартеновских печей. Кроме того, их ремонт требует больших материальных и трудовых затрат. Главное же достоинство мартеновских печей заключается в возможности ведения процесса при любом расходе чугуна в шихту. Другим преимуществом мартеновских печей является использование первичной энергии (тепла газообразного и жидкого топлив).

#### 2.4.2 Определение расхода твердых окислителей в завалку при скрап-рудном процессе без продувки ванны кислородом

Варианты мартеновской плавки различаются в первую очередь способом достижения заданного содержания углерода в металле к моменту расплавления ванны, от которого зависят нормальное проведение периода доводки и выпуск металла заданного состава. При скрап-рудном процессе эта задача решается введением в период завалки определенного количества твердого окислителя, в чем и состоит основная особенность этого варианта процесса.

Расход твердого окислителя в период завалки ( $g_{т.о.}$ ) определяется из баланса кислорода, в приходные статьи которого входят кислород, поступающий из атмосферы печи ( $g_{O_2}^{атм}$ ), из окалины лома ( $g_{O_2}^{лом}$ ), из CO<sub>2</sub> известняка ( $g_{O_2}^{изв}$ ), а в расходные – кислород, потребляемый на окисление углерода ( $g_{O_2}^{[C]}$ ) и примесей чугуна ( $g_{O_2}^{[E]}$ ), а также на образование оксидов железа шлака ( $g_{O_2}^{(\Sigma FeO)}$ ). Формула для расчета расхода твердого окислителя, в котором содержится известное количество кислорода, связанного с оксидами железа ( $O_{2т.о.}$ ), может быть представлена в виде:

$$g_{т.о.} = \frac{100}{O_{2т.о.}} \cdot \left[ \left( g_{O_2}^{[C]} + g_{O_2}^{[E]} + g_{O_2}^{(\Sigma FeO)} \right) - \left( g_{O_2}^{атм} + g_{O_2}^{лом} + g_{O_2}^{изв} \right) \right].$$

Обычно расход твердого окислителя (руды, агломерата, окатышей) в период завалки колеблется в пределах 5-15 %, достигая 20 % (и более) при высокой доле (>70 %) чугуна в шихте.

Основными факторами, существенно влияющими на расход твердых окислителей в период завалки, являются следующие:

1. Доля чугуна в шихте и его химический состав. Чем выше количество чугуна в шихте и окисляющихся примесей в нем, тем больше расход кислорода на окисление примесей металла и на образование оксидов железа шлака, меньше поступление в ванну кислорода из газовой фазы печи и в виде окалины лома. Поэтому при постоянстве других условий с увеличением расхода чугуна в шихту и содержания окис-

ляющихся примесей в нем расход твердых окислителей в период завалки увеличивается.

2. Вместимость или удельная нагрузка на подину печи. С увеличением удельной нагрузки на подину (с повышением вместимости печи) поступление кислорода из атмосферы печи уменьшается, что вынуждает увеличивать расход твердых окислителей в период завалки. Однако, при увеличении удельной нагрузки на подину при постоянстве других факторов возрастает продолжительность плавки, что вызывает повышение поступления кислорода из газовой фазы печи и должно сопровождаться уменьшением расхода твердых окислителей в период завалки. В итоге, с увеличением вместимости печи при постоянстве других условий расход твердых окислителей в период завалки, как правило, возрастает.

3. Тепловая работа печи. Повышение тепловой нагрузки, особенно при интенсификации сжигания топлива кислородом, ведет к интенсификации поступления кислорода из газовой фазы печи и сокращению продолжительности периода плавления, то есть с одной стороны происходит увеличение поступления кислорода, а с другой - уменьшение длительности периода плавления вызывает обратный эффект. В итоге, повышение тепловой нагрузки обычно вызывает уменьшение расхода твердых окислителей в период завалки, то есть наблюдается более существенное увеличение поступления кислорода из газовой фазы печи, чем уменьшение продолжительности периода плавления.

4. Содержание углерода в металле по расплавлению. Повышение содержания углерода по расплавлению (при увеличении требуемого содержания углерода в стали) сокращает потребности в кислороде на окисление углерода, что ведет к снижению расхода твердых окислителей в период завалки.

Кроме указанных основных факторов, на расход твердых окислителей в период завалки влияют режим спуска шлака в период плавления и качество лома. Чем обильнее и раньше спускают шлак, тем больше расход кислорода на образование оксидов железа шлака и расход твердых окислителей в период завалки. Чем мельче и окисленнее лом, тем больше количество кислорода поступает с окалиной и меньше расход твердых окислителей в период завалки.

### **2.4.3 Особенности технологии применения кислородного дутья в мартеновском процессе**

Применение кислорода для интенсивной продувки мартеновской ванны кислородом, получившее распространение в 60-х годах XX в., позволило минимизировать применение твердых окислителей. Так появился новый вариант мартеновского процесса, который называется скрап-кислородным процессом.

Скрап-кислородный процесс отличается от скрап-рудного тем, что в периоды плавления и доводки кислород твердых окислителей заменяется кислородом дутья, что позволяет увеличить производительность мартеновских печей в 1,5-2 раза. Преимущества скрап-кислородного варианта мартеновского процесса заключаются в следующем:

- повышается скорость окислительного рафинирования металла;

- улучшается тепловой баланс плавки и расход топлива вследствие протекания реакций окислительного рафинирования с более высоким тепловым эффектом;
- проще управление реакцией окисления углерода (изменением расхода кислорода по ходу плавки) и синхронизация процессов обезуглероживания и нагрева металла, что также обеспечивает сокращение продолжительности плавки (корректирующих операций в период доводки).

Недостатками замены твердых окислителей газообразным кислородом дутья являются:

- снижение стойкости футеровки печи (особенно свода) вследствие повышения температур отходящих газов и концентрации в них пыли, что ведет к росту расходов на огнеупоры и ремонтные работы;
- уменьшение выхода годной стали вследствие почти полного исключения из шихты твердых окислителей и увеличения потерь железа с пылью.

Однако указанные недостатки меньше того выигрыша, который достигается при повышении производительности и снижении расхода топлива.

Продувка ванны кислородом в ходе мартеновской плавки обычно начинается после заливки жидкого чугуна и ведется до начала чистого кипения. Для продувки используют многосопловые водоохлаждаемые кислородные фурмы, конструкция которых подобна фурмам, применяемым в кислородно-конвертерном процессе (основным отличием является более простая форма сопел). Наибольшее распространение получили фурмы с шестью соплами, расположенными под углом  $30^\circ$  к вертикали, что обеспечивает более равномерное распределение кислорода и спокойное протекание реакции обезуглероживания. Кроме того, для обеспечения хорошего усвоения кислорода ванной при минимальном выносе пыли с отходящими газами, продувку ведет при расположении нижнего конца фурмы на границе раздела «металл-шлак». Фурмы вводят в рабочее пространство печи через охлаждаемые водой амбразуры, установленные в своде. В зависимости от интенсивности продувки в своде печи устанавливают от одной до пяти кислородных фурм.

Основными параметрами продувочного периода плавки являются удельный расход дутья ( $W_d$ ,  $\text{м}^3/\text{т}$ ), удельная интенсивность продувки [ $i_{\text{O}_2}$ ,  $\text{м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$ ] и продолжительность продувки ( $\tau_{\text{п}}$ , ч), связанные между собой соотношением:

$$\tau_{\text{п}} = W_d / i_{\text{O}_2} .$$

Удельный расход кислорода определяется потребностями в нем для окислительного рафинирования и зависит в основном от доли чугуна в шихте, его химического состава и требуемого содержания углерода в металле по расплавлению. Кроме того, при определении потребности в кислороде необходимо учитывать использование твердых окислителей, а также степень усвоения кислорода, которая зависит от положения фурмы, состояния ванны и интенсивности продувки. При нормальном положении фурмы на границе раздела «металл-шлак» степень усвоения кислорода изменяется от 70 % при высокой интенсивности продувки (более  $20 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$ ) до 100 % и более при низкой интенсивности (менее  $5 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$ ), когда ванна поглощает не только все количество вдуваемого кислорода, но и некоторое количество кисло-

рода из атмосферы печи. Снижение степени усвоения кислорода объясняется прекращением поступления кислорода из атмосферы печи в ванну при высокой интенсивности продувки из-за обильного выделения СО из ванны, который оказывает экранирующее действие, то есть кислород газовой фазы, не достигая ванны, взаимодействует с СО. Обычно при скрап-кислородном процессе расход кислорода на продувку ванны в период плавления колеблется в пределах 15-25 м<sup>3</sup>/т, в период доводки 5-10 м<sup>3</sup>/т.

Удельная интенсивность продувки обычно изменяется в пределах 5-20 м<sup>3</sup>/(т·ч) в зависимости от конкретных условий работы цеха (печи). Практика показывает, что продувка с удельной интенсивностью < 5 м<sup>3</sup>/(т·ч) не оправдывает затраты на кислород и его подачу в ванну, сооружение газоочистки и т. п. Повышение же интенсивности более 20 м<sup>3</sup>/(т·ч) ограничивается следующими конструктивными и технологическими факторами:

- усиление вспенивания шлака пузырями СО при активизации окислительного рафинирования ухудшает теплопередачу от факела и может стать причиной появления выбросов металла и шлака через завалочные окна;
- увеличение количества образующегося СО снижает степень его догорания в пределах рабочего пространства, что ухудшает эффективность использования тепла;
- возрастает запыленность отходящих газов, что осложняет работу шлаковиков, регенераторов и системы газоочистки, а также снижает выход годного;
- возрастает объем отходящих газов и скорость их движения (при существующей конструкции газоотводящей системы), что ухудшает эффективность работы регенераторов;

Кроме того, по мере роста интенсивности продувки скорость обезуглероживания увеличивается в большей степени, чем скорость нагрева металла, то приводит к отставанию нагрева от обезуглероживания и вынуждает увеличивать расход чугуна – источника углерода.

В связи с этим в чистом виде скрап-кислородный процесс не применяется, а используется промежуточный вариант мартеновского процесса с использованием твердых окислителей в завалку и продувкой кислородом с удельной интенсивностью от 6 до 10 м<sup>3</sup>/(т·ч). При этом производительность печей увеличивается на 25-35 %, а удельный расход кислорода для продувки составляет 15-25 м<sup>3</sup>/т.

## 2.5 Тепловая работа и отопление мартеновских печей

В течение всех периодов мартеновской плавки в печь подают топливо, при смешении которого с воздухом формируется высокотемпературный факел, под действием тепла которого нагревается шихта, также кладка печи. Теплопередача от факела к ванне на 85-90 % осуществляется излучением и на 10-15 % - конвекцией.

В соответствии с формулой Стефана – Больцмана, количество тепла ( $Q$ ), передаваемого от факела к шихте излучением, определяется по формуле

$$Q = \delta \cdot \varepsilon_{\text{п}} \cdot [(T_{\text{ф}}/100)^4 - (T_{\text{ш}}/100)^4],$$

где  $\delta$  – коэффициент, учитывающий оптические свойства кладки и форму рабочего пространства;

$\varepsilon_{\text{п}}$  – степень черноты пламени;

$T_{\text{ф}}$  и  $T_{\text{ш}}$  – температуры факела (горячего) и шихты (холодной).

Учитывая закономерности тепловой работы мартеновского процесса, для повышения интенсивности теплопередачи излучением и сокращения продолжительности плавки, используют следующие мероприятия:

1) Форма рабочего пространства и, главным образом, свода мартеновской печи выполняется таким образом, чтобы получить хорошие оптические свойства печи, обеспечивающие максимальное отражение лучистой энергии при минимальном ее поглощении.

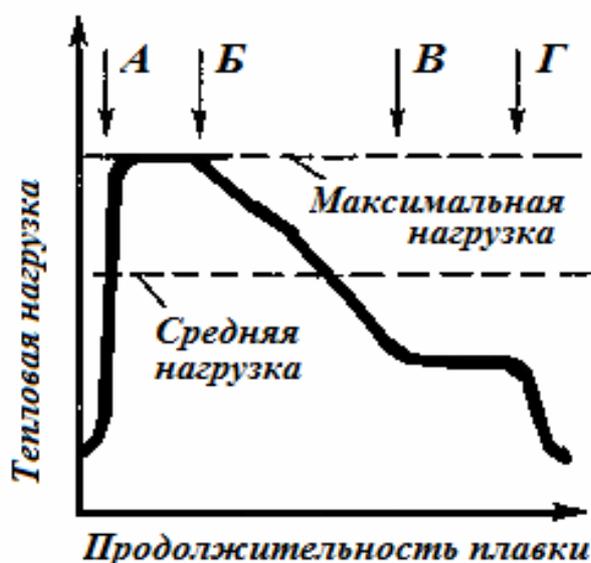
2) Повышение температуры факела, достигаемое использованием высококалорийного топлива, увеличением температуры нагрева воздуха в регенераторах и обогащением воздуха кислородом.

3) Увеличение степени черноты факела путем карбюрации пламени, которое заключается в введении жидкого топлива (мазута, смолы и др.) в пламя газообразного топлива с целью повышения излучательной способности (светимости) пламени (факела) в результате появления сажистых частиц при разложении жидкого топлива. Необходимость данного мероприятия обусловлена тем, что степень черноты пламени от горения газообразного топлива, продукты сгорания которого состоят из одно- и двухатомных газов ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$ ), составляет 0,1-0,2. Введение в факел пламени мазута (каменноугольного пека или смолы) с расходом до 25-30 % (от расхода природного газа) обеспечивает повышение степени черноты пламени до 0,55-0,75.

При отоплении мартеновской печи, кроме параметров факела, регулируемых интенсивностью подачи и составом топлива, необходимо учитывать изменение температуры и поглощательной способности шихты и жидкой ванны. Так, в начале плавки при холодной шихте ( $T_{\text{ш}}$ ), имеющей высокую степень черноты (0,92-0,95), обеспечиваются наилучшие условия для нагрева шихты от факела, что позволяет подавать в печь максимальное количество топлива без опасности перегрева и оплавления свода. По мере повышения температуры шихты ( $T_{\text{ш}}$ ), ее расплавления и появления шлака, условия поглощения тепла от факела ухудшаются. В итоге, излучаемое факелом тепло в меньшей степени поглощается ванной и в большей – отражается,

поглощаясь футеровкой печи. Поэтому, по мере повышения температуры ванны (во второй половине плавки) во избежание перегрева и оплавления футеровки свода расход топлива сокращают, чем понижают тепловую нагрузку (Дж/ч). Характерное изменение тепловой нагрузки за время плавки представлено на рисунках 25 и 26.

Максимальную тепловую нагрузку, определяемую количеством тепла, выделяемого при сжигании топлива в единицу времени, устанавливают на период завалки и прогрева твердой шихты. С началом заливки чугуна и на протяжении всего периода плавления расход топлива и тепловую нагрузку постепенно снижают.



- А* – начало завалки и прогрева твердой шихты;
- Б* – начало заливки жидкого чугуна;
- В* – полное расплавление шихты;
- Г* – выпуск плавки.

Рисунок 26 – Изменение тепловой нагрузки по ходу плавки в мартеновской печи

Тепловая работа мартеновской печи характеризуется средней тепловой нагрузкой, коэффициентом использования топлива и удельным расходом тепла.

Средняя тепловая нагрузка в зависимости от емкости печи возрастает от 23 МВт для 125-т печи до 70 МВт для 900-т печи. Максимальная тепловая нагрузка на 25-50 % выше средней.

Коэффициент использования топлива ( $\eta$ ), характеризующий эффективность его использования, определяется из выражения

$$\eta = (Q_T - Q_{ПС}) / Q_T ,$$

где  $Q_T$  – теплота сгорания топлива;

$Q_{ПС}$  – тепло уходящих газов (за минусом тепла, возвращаемого в процесс с нагретым воздухом).

Для мартеновских печей коэффициент использования топлива, с учетом регенерации тепла отходящих газов, составляет 0,50-0,55 (без учета регенерации тепла – 0,22-0,27).

Удельный расход тепла на тонну выплавляемой стали изменяется в широких пределах в зависимости от емкости печи и варианта мартеновского процесса. Так, для печей емкостью от 50 до 900 тонн, удельный расход тепла составляет от 2100 до

8400 МДж/т, понижаясь по мере роста емкости печей и при увеличении доли жидкого чугуна в шихте (при скрап-рудном процессе). При этом дефицит тепла, покрываемый сжиганием топлива изменяется в пределах 1200-2100 МДж/т для скрап-рудного процесса и 2500-3400 МДж/т для скрап-процесса, а расход топлива (в пересчете на условные единицы) составляет 80-140 кг/т для скрап-рудного и 160-220 кг/т для скрап-процесса.

В качестве топлива в «современных» мартеновских печах используется природный газ, подаваемый через торцевые горелки в смеси с мазутом (до 25-30 %).

Использование природного газа обусловлено его высокой калорийностью, чистотой (по вредным примесям) и удобством использования. Существенным его недостатком, как и других газообразных топлив, является низкая светимость факела, для повышения которой одновременно с газом в печь вводят мазут.

Добавка мазута не только повышает светимость факела, но и утяжеляет его, то есть делает факел более настильным, что улучшает теплопередачу от факела к ванне. Мазут, как и природный газ, имеет высокую калорийность и с технологической точки зрения является наилучшим топливом для мартеновских печей, поскольку дает яркосветящийся настильный высокотемпературный факел. Его применение ограничивается высокой стоимостью, наличием серы (допускается до 0,5-0,7 %), а также сложностью подачи в рабочее пространство. Мазут в рабочее пространство подают через форсунки, установленные вместе с газовыми горелками в головках печи (в водоохлаждаемых кессонах). Распыление мазута производят сжатым воздухом под давлением 0,5-0,7 МПа или перегретым до 300-350 °С паром с давлением 1,1-1,2 МПа. Перед подачей к форсункам мазут нагревают до 70-80 °С.

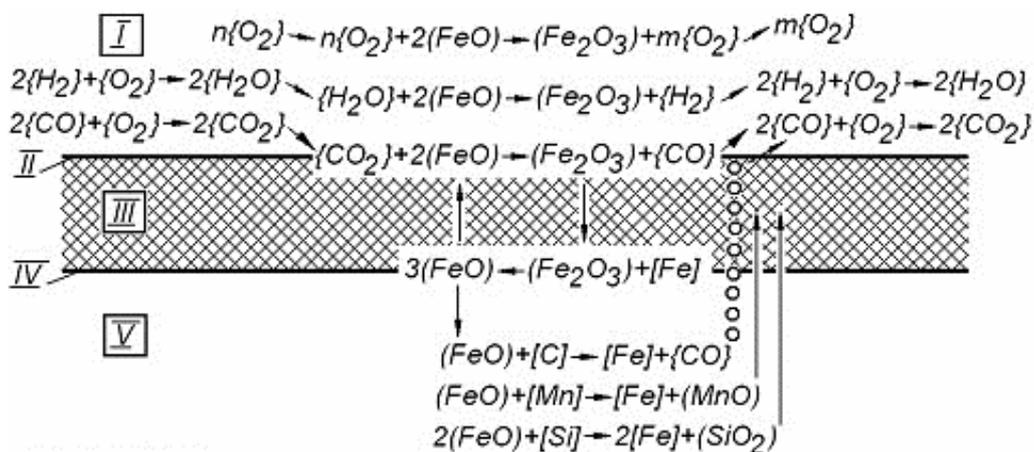
## **2.6 Закономерности окислительного рафинирования и шлакообразования в мартеновском процессе**

### **2.6.1 Поведение составляющих металлошихты в процессе мартеновской плавки**

При классическом варианте мартеновской плавки (без продувки кислородом) жидкий металл постоянно находится под слоем шлака, поэтому передача кислорода в металл протекает через слой шлака при участии оксидов железа (рисунок 27).

**Поведение железа.** При таком варианте окислительного рафинирования непосредственный контакт металла с окислительной газовой фазой минимален, поэтому испарения железа и его унос в виде пыли с отходящими газами не происходит. При продувке ванны кислородом испарение железа получает некоторое развитие, однако из-за низкой интенсивности продувки потери железа с пылью не превышают 0,5 %, что в несколько раз меньше, чем в конвертерном процессе.

Окисление железа в мартеновском процессе происходит непрерывно, начиная с периода завалки и прогрева лома, по реакциям с участием кислорода газовой фазы:  $Fe + 1/2 \{O_2\} = FeO$ ;  $2Fe_{(T)} + 3/2 \{O_2\} = Fe_2O_3$ . Образующиеся оксиды сначала находятся в твердом состоянии, затем расплавляются и переходят в состав первичного шлака, вместе с другими источниками образования шлака (продукты окисления примесей чугуна и твердые окислители).



I – газ; II – поверхность раздела газ-шлак; III – шлак; IV – поверхность раздела шлак-металл; V – металл

Рисунок 27 – Схема передачи кислорода из газовой фазы мартеновской печи в металл и окисления его примесей

Прямое окисление жидкого железа кислородом газовой фазы имеет ограниченное развитие в случаях попадания брызг металла в газовую фазу и местного оголения металла в местах бурного кипения ванны.

Параллельно с окислением железа и его оксидов, протекают восстановительные процессы вследствие накопления в шлаке избыточного количества оксидов железа. Восстановителями железа при этом являются все окисляющиеся примеси – углерод, кремний, марганец и фосфор.

Соотношение между окислительными и восстановительными процессами определяется расходом твердых окислителей. Так, при скрап-рудном процессе на шлакообразование расходуется 2,5-3,5 % (от садки) оксидов железа, что соответствует 3-4 % твердых окислителей. При расходе твердых окислителей в завалку 10-15 % (без продувки кислородом), происходит восстановление части твердых окислителей (5-10 %), что ведет к увеличению выхода годного на 3-5 % и более (при содержании железа в твердых окислителях более 50 %). При использовании кислородной продувки без твердых окислителей, окислительный процесс преобладает над восстановительным, что ведет к уменьшению выхода годного, однако компенсируется ростом производительности.

**Окисление углерода.** Окисление углерода в жидкой ванне протекает на протяжении периодов плавления и доводки преимущественно до CO (на 85-90 %) с последующим окислением до CO<sub>2</sub> в пределах рабочего пространства. Источниками кислорода при этом являются газовая фаза печи и твердые оксиды железа, вносимые в ванну в виде твердых окислителей и окалины (ржавчины) лома.

В классическом варианте мартеновского процесса окисление углерода, протекающее на протяжении практически всей плавки (начиная с заливки жидкого чугуна) во многом определяет результаты процесса, поскольку в результате активного кипения ванны интенсифицируются тепло- и массообменные процессы, что ведет к выравниванию химический состав ванны и температуры металла, способствует уда-

лению содержащиеся в металле газов и всплыванию неметаллических включений, улучшает условия удаления серы и фосфора.

Интенсивность удаления углерода возрастает с увеличением температуры металла и интенсивности подвода окислителя. При этом, интенсивность присадок твердых окислителей ограничивается эндотермическим эффектом реакции обезуглероживания  $(\text{FeO}) + [\text{C}] = \text{Fe} + \{\text{CO}\} - Q$ , а интенсивность продувки кислородом ограничивается только недопустимостью бурного течения процесса с выбросами металла и шлака. В зависимости от интенсивности поступления кислорода в ванну и периода плавки скорость окисления углерода может изменяться в широких пределах:

- 0,2-1,0 %C/ч в период плавления при активном обезуглероживании кислородом твердых окислителей, по мере израсходования которых скорость реакции снижается;

- 0,2-0,6 %C/ч в период рудного кипения в зависимости от интенсивности присадок твердых окислителей;

- 0,1-0,3 %C/ч в период чистого кипения в зависимости от удельной нагрузки на подину, определяемой вместимостью печи;

- до 2 %C/ч при продувке ванны кислородом с интенсивностью 20-30 м<sup>3</sup>/(т·ч).

Таким образом, скорость окисления углерода минимальная, когда кислород в ванну поступает только из атмосферы печи. При этом интенсивность поступления кислорода, выражаемая в количестве кислорода (кг), поступающем в металл через 1 м<sup>2</sup> площади пода печи за 1 час, изменяется в широких пределах: от 3-5 кг/(м<sup>2</sup>·ч) при малой тепловой мощности и слабой окислительной способности газовой фазы печи до 10-15 кг/(м<sup>2</sup>·ч) в случае интенсификации сжигания топлива кислородом.

Место протекания реакции окисления углерода может изменяться в зависимости от условий в ванне. В начале периода плавления при скрап-рудном процессе она протекает преимущественно на границе «жидкий металл – твердые окислители». По мере образования шлака углерод начинает окисляться и на границе «шлак-металл». К концу плавления и в начале доводки, если шлак гетерогенный, реакция в основном протекает на границе «металл-шлак», что называют «подшлаковым кипением», при котором вследствие вспенивания шлака ухудшается теплопередача. При формировании гомогенного шлака реакция окисления углерода переносится на границу «подина – металл», то есть протекает «подовое кипение». При таком ходе процесса, обеспечивается интенсивное перемешивание ванны всплывающими с поверхности подины пузырьками СО, что благоприятно влияет как на нагрев ванны, так и на дегазацию металла и удаление из него неметаллических включений.

В силу указанного участия пода печи в процессах, мартеновские печи делают с длинной, но неглубокой ванной, стремясь обеспечить при данной емкости печи возможно большую площадь пода. Например, длина ванны 450-т мартеновской печи составляет 18,3 м, ширина 5,6 м (площадь пода 102 м<sup>3</sup>), а максимальная глубина ванны (в середине печи) - 1,05 м.

Учитывая важное значение непрерывного окисления углерода по ходу плавки, а также постоянное и нерегулируемое поступление кислорода в ванну из атмосферы рабочего пространства, для получения заданной концентрации углерода в готовой стали необходимо иметь некоторый запас по углероду в металлошихте, величина

которого, в зависимости от вместимости печи, принятого технологического режима плавки и т. д., может изменяться в пределах 0,6-1,8 %.

**Окисление кремния.** Кремний, обладающий высоким сродством к кислороду, в условиях основной мартеновской печи окисляется полностью и необратимо в течение периода плавления. При этом кремний чугуна окисляется в самом начале периода плавления, а кремния металлолома – по мере расплавления последнего. Образующийся кремнезем переходит в состав первичного шлака в виде силикатов железа, а по мере растворения СаО – образует прочные силикаты кальция, что препятствует восстановлению кремния при высоких температурах конца плавки.

**Поведение марганца.** Марганец, обладающий умеренным химическим сродством к кислороду, по ходу мартеновской плавки может, как окисляться, так и восстанавливаться в зависимости от условий процесса. В начале периода плавления вследствие благоприятных условий (низкой температуры, высокой окисленности ванны и высокого содержания в шлаке SiO<sub>2</sub>, легко взаимодействующего с MnO), происходит интенсивное окисление марганца. В середине плавления реакция  $[Mn] + (FeO) = (MnO) + Fe$  приближается к равновесию, а к концу периода плавления возможно восстановление марганца (углеродом или железом) из-за повышения температуры металла. В период рудного кипения (полировка в периоде доводки) из-за повышения окисленности шлака при вводе твердого окислителя и понижения температуры равновесие реакции окисления марганца сдвигается вправо – в сторону окисления. Повышение содержания марганца в металле в период чистого кипения также связано с повышением температуры. Кроме окисленности ванны и температуры, степень окисления марганца зависит от полноты скачивания шлака:

– при скрап-рудном процессе со скачиванием шлака в период плавления и доводки, остаточное содержание марганца в металле составляет 10-20 %, что связано со значительным удалением марганца с первичным шлаком периода плавления;

– при скрап-процессе без спуска шлака в период плавления, остаточное содержание марганца может достигать 50-60 %.

**Дефосфорация металла** наиболее интенсивно протекает в период плавления, чему благоприятствуют умеренные температуры и наличие железистых шлаков, основность которых повышается по мере растворения известняка. При переделе низкофосфористого чугуна требуемая глубина удаления фосфора обеспечивается уже в период плавления при его проведении с обильным спуском шлака. При необходимости дефосфорацию проводят в период рудного кипения, для чего, после скачивания шлака периода плавления осуществляют наводку нового высокоосновного окислительного шлака присадками извести и твердых окислителей. Для достижения высоких показателей дефосфорации металла необходимо по расплавлению иметь основность не менее 1,8-2,0, увеличивая ее до 2,5-3,0 с повышением температуры ванны. В целом в зависимости от шлакового режима плавки из металла удаляется от 90 до 98 % фосфора.

**Десульфурация металла** в мартеновских печах активно протекает в период доводки, чему благоприятствует формирование высокоосновного шлака, большая продолжительность процесса и поверхность взаимодействия металла со шлаком вследствие большой площади подины и кипения ванны, а также возможность мно-

гократного обновления шлака путем скачивания и наведением нового низкосернистого шлака высокой основности.

Однако, учитывая окислительный характер процесса и высокую окисленность шлаков, для удаления серы из металла в мартеновских печах необходимо соблюдение следующих условий:

- отопление печи чистым по сере топливом (содержание серы в мазуте не более 0,5 %) во избежание перехода серы из газовой фазы в металл;
- снижение содержания  $\text{SiO}_2$  в шлаке периода доводки до 12-15 % (и менее) путем скачивания шлака периода плавления с целью формирования высокоосновного шлака оптимального количества (слой шлака не должен превышать 100-150 мм).

Даже при соблюдении всех перечисленных требований степень десульфурации в моношлаковом режиме не превышает 50-60 % (коэффициент распределения серы  $L_s$  составляет 5-10). Для глубокого удаления серы (ниже 0,015 %) необходимо многократное обновление шлака, что удлиняет плавку и повышает удельный расход топлива. Поэтому при высоких требованиях к качеству стали по сере процесс десульфурации завершают при ковшевой обработке.

## 2.6.2 Шлакообразование и шлаковый режим мартеновской плавки

Количество, состав и свойства шлака (шлаковый режим) определяют ход и результаты мартеновского процесса, поскольку шлак участвует как в рафинировании металла, так и в его нагреве.

Шлакообразование в мартеновской плавке начинается в период прогрева лома и получает существенное развитие сразу после заливки чугуна – в начале плавления. Первичный шлак, образующийся в период прогрева, состоит главным образом из оксидов железа и относительно меньшего количества оксидов марганца, кремния и кальция. По ходу плавления состав шлака непрерывно изменяется вследствие окисления примесей чугуна, усвоения флюсов и твердых окислителей, а также скачивания шлака. При этом, характер изменения содержания основных компонентов шлака по ходу основной мартеновской плавки примерно такой же, что в кислородно-конвертерном процессе. Однако следует выделить ряд отличий:

- содержание  $\text{CaO}$  в шлаке до середины периода плавления не превышает 15-20 %, увеличиваясь во второй половине плавления до 40-45 %. В период доводки, как правило, содержание  $\text{CaO}$  плавно увеличивают до 45-48 %;
- содержание  $\text{SiO}_2$  в шлаке при скрап-рудном процессе прямо пропорционально количеству кремния в чугуне и кремнезема в руде и обратно пропорционально расходу известняка в завалку. По мере усвоения известняка содержания кремнезема в период плавления снижается с 30-35 % (в начале) до 20-25 % (в конце). В период доводки происходит дальнейшее уменьшение содержания  $\text{SiO}_2$  в шлаке: до 15-20 % при работе без обновления шлака и присадках до 2 % извести; до 8-12 % и менее при многократном скачивании и наведении шлака (для глубокой десульфурации и дефосфорации металла);
- содержание оксидов железа в шлаке изменяется в зависимости от присадок твердых окислителей, текущей концентрации углерода в металле, а также темпера-

туры ванны. В начале периода плавления при скрап-рудном процессе наблюдается максимальное содержание оксидов железа, достигающее 25-30 %. Во второй половине периода плавления, содержание оксидов железа уменьшается до 8-14 % в результате их расходования на окисление углерода и за счет усвоения известняка.

– содержание MgO в мартеновских шлаках всегда выше, чем в конвертерных, что связано с большой продолжительностью мартеновской плавки, приводящей к увеличению износа основной футеровки. Так, в период плавления содержание магнезии в шлаке повышается до 10-12 % и увеличивается до 14-16 % в период доводки. Во избежание загущения шлака (замедления тепло- и массообмена) нежелательно повышение содержания в нем MgO сверх 12-14 % по расплавлению и 14-16 % - по завершению периода доводки;

– содержание глинозема в шлаке изменяется в зависимости от расхода боксита, применяемого для ускорения шлакообразования и разжижения основного шлака: при плавке без использования боксита содержание  $Al_2O_3$  в конечном шлаке составляет 2-6 %, а при применении боксита (или шамотного боя) может достигать 10-12 %.

Количество шлака быть достаточным для успешного проведения плавки, то есть обеспечивать минимальную продолжительность плавки и достаточную степень рафинирования металла от вредных примесей. Продолжительность плавки, зависящая, как правило, от интенсивности теплопередачи от факела, определяется толщиной шлакового слоя: удовлетворительная теплопередача от факела в ванну наблюдается при толщине слоя невспученного шлака 40-70 мм. При сопоставимых условиях проведения плавки толщина шлакового слоя зависит от удельной нагрузки на подину. Поэтому в печах с малой удельной нагрузкой на подину (до 2-2,5 т/м<sup>2</sup>) можно работать без спуска шлака в период плавления, а в печах с большой удельной нагрузкой (3,5-5 т/м<sup>2</sup>) необходим спуск шлака для улучшения условий теплопередачи от факела к металлу. Это также позволяет удалить из печи значительное количество  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ , сократить расход известняка в завалку и продолжительность периода плавления. При скрап-рудном процессе спуск шлака начинают сразу после заливки чугуна и продолжают весь период плавления, добиваясь минимальной толщины шлака, которая определяется имеющимися возможностями удаления шлака. Так, при спуске шлака через шлаковые отверстия и «ложный порог» среднего завалочного окна (путем постепенного разрушения «ложного порога») толщину слоя шлака можно уменьшить до 60-70 мм, что обеспечивает удовлетворительный нагрев ванны в период плавления. Принудительным удалением шлака при помощи гребка или перевернутой мульды, надетой на хобот завалочной машины, толщину шлакового покрова можно довести до 30-40 мм.

Если количество шлака, оставшегося в печи по завершению периода расплавления, недостаточно для удаления серы и фосфора до заданных пределов, а также защиты металла от газов (водород и азот) во время чистого кипения, то в период доводки наводят дополнительное количество шлака присадками шлакообразующих. При необходимости глубокого удаления вредных примесей количество шлака увеличивают путем его обновления – многократного скачивания и наведения нового шлака нормальной толщины, не препятствующей теплопередаче от факела.

При проведении предварительного раскисления металла в печи (при выплавке сталей, легированных тугоплавкими ферросплавами), для уменьшения восстановления фосфора в металл и угара элементов-раскислителей и легирующих, непосредственно перед раскислением необходимо максимально полно скачивать шлак.

## 2.7 Материальный и тепловой балансы.

### Перспективы мартеновского процесса

#### 2.7.1 Материальный баланс мартеновского процесса

Основной мартеновский процесс позволяет выплавлять сталь требуемого качества из чугуна и скрапа любого состава и в любой пропорции. Это является главным его преимуществом перед конвертерным процессом, поэтому основным отличием материального баланса мартеновской плавки (при любом варианте ее реализации) является повышенный расход лома. Для оценки ресурсоемкости мартеновского процесса в таблице 5 приведен материальный баланс выплавки углеродистой стали скрап-рудным и скрап-процессом (на 100 кг металлошихты).

Таблица 5 – Материальный баланс мартеновской плавки

Статья баланса	Количество, кг/100 кг металлошихты	
	скрап-рудный	скрап-процесс
Расход материалов		
Чугун *	50-60	25-35
Лом	40-50	65-75
Твердые окислители	5-15	1-3
Топливо (в условных единицах)	8-13	15-20
Известняк	4-8	-
Известь	2-4	4-6
Боксит	0,5-1,5	0,5-1,5
Футеровка печи	2-3	1-2
Кислород атмосферы печи	1-2	1,5-2,5
Кислород дутья	0-4	-
Выход продуктов		
Готовая жидкая сталь	95-100	90-95
Шлак	12-15	8-10
Корольки металла в шлаке	0,5-1,0	0,3-0,6
Газы	8-11	4-6
* Жидкий при скрап-рудном и твердый при скрап-процессе		

Характерными особенностями материального баланса мартеновского процесса, отличающими его от конвертерного, являются:

- меньший удельный расход чугуна, составляющий 550-600 кг/т при скрап-рудном процессе и 300-350 кг/т при скрап-процессе;
- возможность вести плавку на жидком и твердом чугуне, что обусловлено использованием топлива для отопления печи;

- меньший расход металлошихты, составляющий 1000-1050 кг/т при скрап-рудном процессе и 1050-1100 кг/т при скрап-процессе, что обусловлено отсутствием потерь с пылью и выбросами, меньшим угаром примесей металлошихты, а также «приваром» железа из твердых окислителей (для скрап-рудного процесса);
- более высокий выход годного, достигающий для скрап-рудного процесса 100 % (и более), что связано с низким угаром железа и примесей металлошихты, а также с тем, что потери металла от окисления перекрываются восстановлением железа из твердых окислителей (твердые окислители в состав металлошихты не входят);
- высокий расход твердых окислителей, являющихся основным источником кислорода для скрап-рудного процесса, и достигающий 15 % (и более) при ведении плавки без продувки кислородом;
- основным источником кислорода для окислительного рафинирования при скрап-процессе является окислительная атмосфера печного пространства;
- отсутствие потерь металла с выбросами и минимальные потери с пылью;
- использование топлива для отопления печей, расход которого составляет 80-140 кг/т для скрап-рудного и 160-220 кг/т для скрап-процесса;
- возможность использования в качестве основного флюса известняка, что обусловлено наличием внешних источников тепла.

### 2.7.2 Тепловой баланс мартеновского процесса

Высокий расход лома и подовая конструкция печи обеславливает необходимость подвода тепла извне, что осуществляют сжиганием в рабочем пространстве печи топлива, расход которого определяется тепловым балансом плавки. Для оценки энергоемкости мартеновского процесса в таблице 6 приведен тепловой баланс скрап-рудного и скрап-процесса при выплавке углеродистой стали (на 100 кг металлошихты).

Таблица 6 – Тепловой баланс мартеновской плавки

Приход		Расход	
Наименование	%	Наименование	%
Физ. тепло жидкого чугуна	0-15	Нагрев стали и шлака	20-25
Тепло реакций окисления примесей, догорания СО до СО <sub>2</sub> и реакций шлакообразования	10-20	Нагрев и эндотермические реакции восстановления твердых окислителей и разложения известняка	1,0-10
Тепло сжигания топлива (недостаток тепла)	45-60	Нагрев, выделяющихся из ванны СО и СО <sub>2</sub>	1,5-2,0
Физическое тепло воздуха, подаваемого для горения*	25-30	Потери тепла с дымовыми газами	45-60
		Потери тепла через кладку и с охлаждающей водой	15-25
Итого	100	Итого	100

\* Часть тепла, уносимого из рабочего пространства отходящими газами, возвращается в виде тепла подогрева газа и воздуха.

Характерными особенностями теплового баланса мартеновской плавки (в отличие от кислородно-конвертерного процесса) являются:

- низкая доля тепла экзотермических реакций, не превышающая 20 % прихода, что объясняется большим количеством перерабатываемого лома, содержащего меньше примесей, и требующего больше тепла и времени на расплавление, а также более высокие потери тепла;

- высокие потери тепла через кладку и с охлаждающей водой, составляющие 15-25 %, что связано с громоздкой конструкцией печи и высокой длительностью плавки;

- высокие потери тепла с отходящими дымовыми газами, что связано продолжительным отоплением печи и образованием больших количеств продуктов сгорания, уходящих из печи с температурой 1650-1700 °С. Около половины уносимого тепла возвращается в плавку с нагретым воздухом, поэтому реальные потери с отходящими газами, как правило, не превышают 30 %. Причем это тепло частично используется в котлах-утилизаторах, что улучшает использование тепла процесса;

- основным источником тепла в мартеновском процессе является тепло сжигания топлива в рабочем пространстве печи, покрывающее 45-60 % потребностей. При этом, с учетом того, что до 30 % тепла безвозвратно теряется с отходящими газами (с учетом регенерации тепла), полезное использование тепла сгорающего в рабочем пространстве топлива составляет 50-55 %. Низкая эффективности использования топлива объясняется длительностью мартеновского процесса, нацеленного на переработку значительных количеств стального лома.

Недостаток собственного тепла процесса, компенсируемый сжиганием большого количества топлива в рабочем пространстве печи, обуславливает более высокий удельный расход тепла на выплавку стали (по сравнению с конвертерным процессом), составляющий для большегрузных печей (450-900 т) 2100-4200 МДж/т. Снижение удельного расхода тепла возможно в результате сокращения продолжительности плавки и увеличения вместимости печей. При этом, общая энергоемкость выплавки стали в мартеновских печах (15-17 ГДж/т) меньше энергоемкости конвертерной стали, что обусловлено более высоким расходом металлолома.

Кроме того, следует отметить отличительные особенности теплового баланса мартеновской плавки, проводимой скрап-рудным и скрап-процессом:

- при работе скрап-процессом отсутствует поступление тепла с жидким чугуном и меньшее количество тепла выделяется при протекании реакций окисления примесей, что обуславливает большую продолжительности плавки и более высокий расход топлива - 160-220 кг/т;

- при скрап-рудном процессе значительное количество тепла (до 10 %) расходуется на эндотермические реакции с участием оксидов железа твердых окислителей, которое компенсируется дополнительным поступлением тепла с жидким чугуном и теплом от окисления его примесей, что обеспечивает сокращение длительности плавки и расхода топлива до 80-140 кг/т;

- минимальный расход топлива наблюдается при высоком расходе жидкого чугуна и продувке ванны кислородом (скрап-кислородный мартеновский процесс), максимальный при самом низком расходе твердого чугуна в скрап-процессе. Однако

общая энергоемкость скрап-процесса с учетом прошлых затрат значительно меньше, чем скрап-рудного.

### 2.7.3 Перспективы мартеновского процесса

Основной мартеновский процесс, созданный как способ переработки в сталь больших количеств металлолома, являлся основным способом производства жидкой стали до середины XX века, чему способствовали следующие его достоинства:

- возможность работы на любом соотношении чугуна и лома в шихте за счет использования внешнего источника тепла от сжигания топлива;
- универсальность в переработке металлошихты любого состава и качества с получением сталей широкого сортамента (от углеродистых до высоколегированных);
- низкие потери металла (с угаром, пылью и выбросами) и высокий выход годного, особенно при работе скрап-рудным процессом;
- возможность получения требуемого качества металла за счет развитой поверхности взаимодействия «металл-шлак», большой продолжительности процесса и возможности многократного обновления шлака в процессе плавки;
- низкая газонасыщенность стали благодаря низкой интенсивности продувки и проведению периода «чистого кипения», в ходе которого снижается окисленность металла, происходит удаление водорода;
- использование разнообразных видов топлива с высоким (с точки зрения печей) коэффициентом использования, превышающим 50 %, за счет регенерации тепла отходящих газов.

С появлением с середины XX века кислородно-конвертерного и электросталеплавильного процессов, отчетливо проявились недостатки мартеновского производства:

- большая продолжительность процесса и низкая производительность, что обусловлено сущностью нагрева и окислительного рафинирования на подине большой площади;
- сложность в синхронизации работы мартеновских печей и непрерывной разливки стали вследствие большой длительности мартеновской плавки (по отношению к разливке) и значительных ее колебаний от плавки к плавке;
- сложная конструкция печи, большой расход огнеупорных материалов и доля ручного труда при ремонте;
- низкая степень автоматизации и более тяжелые условия труда;
- более значительные выбросы газов и пыли в окружающую среду вследствие низкой газоплотности рабочего пространства.

По этим причинам мартеновский процесс неуклонно вытесняют кислородно-конвертерный и электросталеплавильный. Переходным вариантом от мартеновской печи к более высокопроизводительным способам производства стали является двух-ванный сталеплавильный агрегат, более приспособленный к продувке металла кислородом.

### 3 Производство стали в двухванных сталеплавильных агрегатах

#### 3.1 Сущность работы двухванных сталеплавильных агрегатов

Практика использования в мартеновском процессе кислородного дутья показала, что эффективность его применения по мере повышения интенсивности продувки снижается:

- повышается вероятность выбросов металла и шлака через пороги завалочных окон вследствие бурного окисления углерода и вспенивания ванны;
- выделяющееся при окислении углерода по реакции  $[C] + \frac{1}{2} \{O_2\} = \{CO\}$  тепло используется неэффективно из-за значительного увеличения объема газов и сокращения времени их пребывания в рабочем пространстве печи, поэтому не достигается теоретически ожидаемое улучшение теплового баланса (от замены кислорода твердых окислителей на кислород дутья) и уменьшение расхода топлива;
- ухудшается использование тепла от окисления CO до CO<sub>2</sub> над ванной из-за недостатка времени пребывания газов в рабочем пространстве печи, вследствие чего догорание CO завершается в элементах газоотводящей системы;
- снижается стойкость футеровки свода, а также газоотводов и насадок регенераторов вследствие их перегрева;
- увеличивается вынос плавильной пыли (до 80 г/м<sup>3</sup>) и шлака с отходящими газами, что снижает выход годного и ухудшает условия работы шлаковиков и регенераторов, а также системы газоочистки.

В итоге, при интенсивной продувке мартеновской ванны кислородом (более 20 м<sup>3</sup>/т·час) не только ухудшаются условия работы конструктивных элементов печи, но и снижается эффективность использования тепла процесса, поэтому не достигается теоретически ожидаемое улучшение теплового баланса и уменьшение расхода топлива. Таким образом, оказалось, что мартеновская печь, и конструктивно, и технологически, плохо приспособлена к интенсивной продувке кислородом.

Для эффективного использования преимуществ от использования кислородного дутья и повышения производительности мартеновских цехов без значительных капитальных затрат конце пятидесятых годов XX века был создан двухванный сталеплавильный агрегат (ДСА), адаптированный к интенсивной продувке металла кислородом и вписывающийся в существующие здания мартеновских цехов (в отличие от кислородных конвертеров). Принципиально ДСА представляет из себя две совмещенные мартеновские печи с более глубокими ваннами, позволяющими проводить продувку с высокой интенсивностью до 1-2 м<sup>3</sup>/т·мин. При этом тепло отходящих газов (в том числе и от дожигания CO) в ДСА используется не для нагрева воздуха, а для нагрева загружаемых твердых шихтовых материалов (металлолома), для чего ванны работают последовательно: в одной проводится окислительное рафинирование, в другой – нагрев шихты. Эффективное использование тепла отходящих газов для нагрева лома позволило отказаться от регенераторов, что существенно упростило конструкцию ДСА (по сравнению с мартеновской печью). При этом, удалось сохранить высокую долю лома в шихте (до 40-45 %) при минимальном расходе топлива.

Таким образом, создание ДСА было вызвано необходимостью повышения производительности мартеновских цехов при сохранении всех их преимуществ, в частности, по переработке достаточно высокой части металлолома (до 40-45 %) в шихте, а также более полного использования тепла, которое выделяется над ванной при дожигании СО до СО<sub>2</sub> при высокой интенсивности продувки ванны кислородом.

### 3.1 Устройство и принцип работы двухванного сталеплавильного агрегата

Классическая двухванная печь представляет собой плавильный агрегат с двумя ваннами, двумя головками, двумя вертикальными каналами, двумя шлаковиками и системой боровов и перекидных клапанов (рисунок 28).

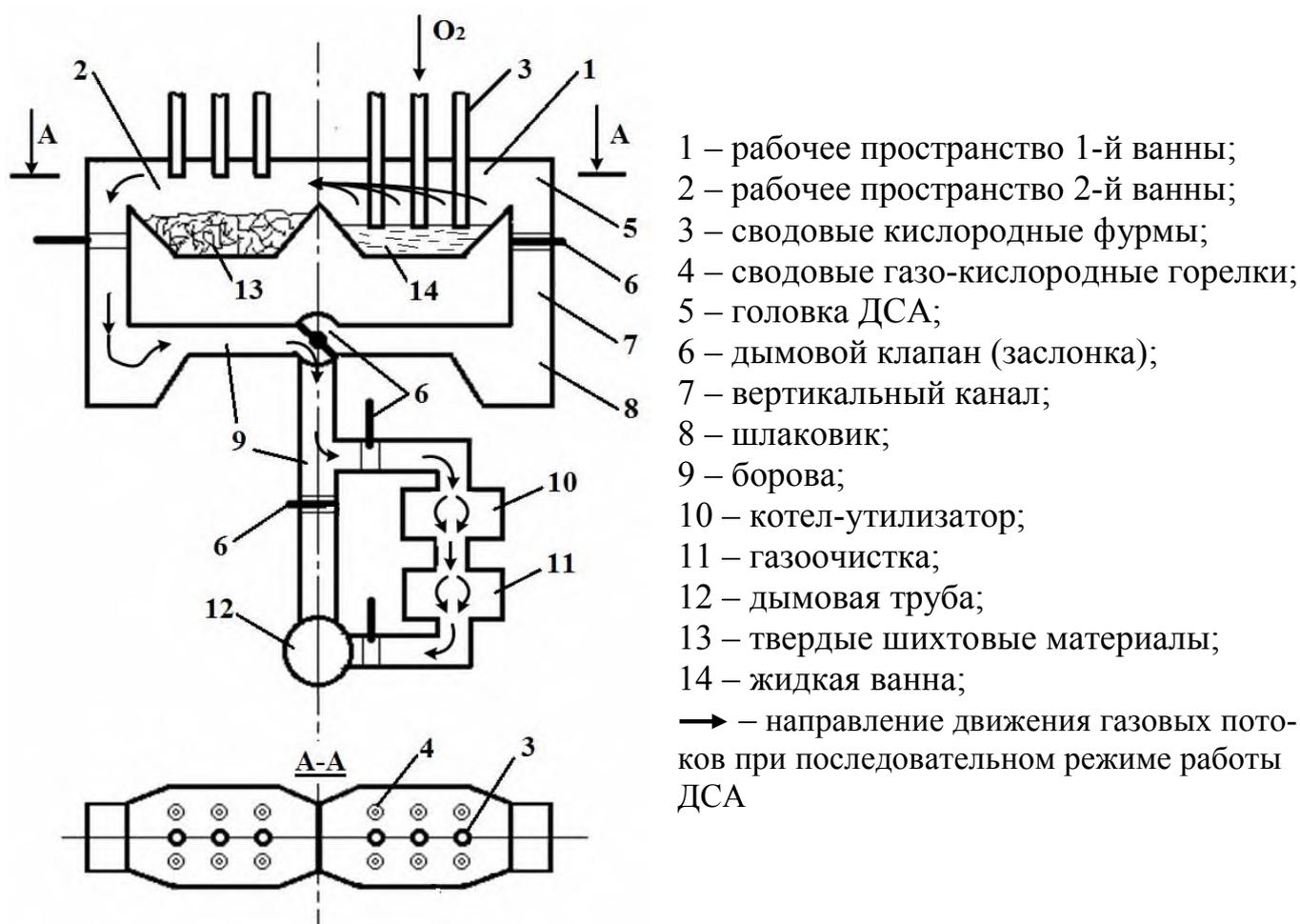


Рисунок 28 – Схема двухванного сталеплавильного агрегата

Рабочее пространство ДСА имеет две ванны под общим сводом. Каждая ванна, конструкция которой идентична мартеновской, снабжена сталевыпускным отверстием и шлаковыми лотками, расположенными на задней стенке, тремя завалочными окнами в передней стенке и тремя сводовыми кислородными фурмами. Для отопления печи каждая ванна оборудована топливно-кислородными горелками, которые обычно устанавливают в своде (по 6 на каждую ванну), что улучшает эффективность теплопередачи.

Принцип работы ДСА заключается в синхронной работе ванн в различных технологических режимах: когда в одной ванне (1-я ванна на рисунке 28) идет продувка металла кислородом, в другой ванне (2-я ванна) твердая шихта (металлолом, добавочные материалы) подогревается за счет тепла отходящих от первой ванны газов, дожигания СО до СО<sub>2</sub> и горения топлива (при необходимости). Дымовые газы покидают рабочее пространство ДСА со стороны ванны, где идет прогрев твердой шихты – первая половина плавки, которую часто называют холодным периодом. По окончании продувки металла в первой ванне (горячая ванна), осуществляют выпуск металла и шлака, а во второй – заливку чугуна, по завершению которой с помощью перекидных клапанов изменяют направление движения газов и, одновременно, начинают продувку во второй ванне. При этом, в первой ванне приступают к следующей плавке, проводя операции по заправке ванны, завалке твердых шихтовых материалов и их прогреву.

Для организации такой работы ванн требуется вести процессы в них со смещением на половину продолжительности, то есть конец плавки в одной ванне должен соответствовать середине плавки в другой.

Основная особенность технологии выплавки стали в ДСА заключается в том, что прогрев твердых шихтовых материалов (лома) осуществляется, главным образом, дымовыми газами, поступающими из смежной ванны, в которой проводится продувка металла кислородом, сопровождающаяся выделением большого количества СО. При этом, источниками тепла для нагрева твердых шихтовых материалов, состоящих из металлолома и флюсов (известь и разжижители), являются:

- физическое тепло дымовых газов, имеющих температуру 1700-1750 °С;
- тепло реакции окисления выделяющегося при продувке металла в смежной ванне СО до СО<sub>2</sub>;
- тепло сжигания топлива, подаваемого через сводовые горелки.

Использование тепла при такой организации движения дымовых газов достаточно эффективно, поскольку за время движения обеспечивается полное окисление СО до СО<sub>2</sub>, а тепло воспринимают холодные твердые материалы с высокой поглощательной способностью. Это позволяет существенно упростить конструкцию ДСА, отказавшись от регенераторов. Кроме нагрева лома, при прохождении газов через «холодную ванну», происходит частичное оседание крупной плавильной пыли.

Для предотвращения перегрева кладки газоотводящей системы (боровов и шлаковиков), в шлаковиках осуществляют охлаждение отходящих газов с 1400-1500 до 900-1000 °С, путем распыления воды через форсунки. Это также улучшает степень улавливания пыли и обеспечивает получение рыхлого шлака, который легко удаляется при ремонтах. Оставшееся теплосодержание дымовых газов используется для выработки пара в котлах-утилизаторах.

Режим работы ДСА, обеспечивающий использование тепла отходящих газов для нагрева металлолома в смежной ванне, называют последовательным. Изменение направления движения газов (перекидка) производится один раз в середине плавки.

При такой организации процесса интенсивность продувки металла кислородом, определяющая длительность окислительного рафинирования, должна подбираться с учетом продолжительности прогрева твердых шихтовых материалов в смежной ванне до требуемой температуры 1100-1200 °С. С повышением интенсивности продув-

ки длительность рафинирования уменьшается и должен сокращаться период прогрева. Однако, при этом, повышается объем и скорость отходящих газов, что ухудшает теплопередачу и увеличивает длительность нагрева, которая также зависит от доли металлолома в шихте. Поэтому с уменьшением доли лома в шихте (и массы металлозавалки) возможно повышение интенсивности продувки до 1-1,5 м<sup>3</sup>/(т·мин). Обычно же, при доле лома 30-35 %, характерной для ведения плавки в ДСА, интенсивность продувки составляет 0,4-0,6 м<sup>3</sup>/(т·мин).

При такой интенсивности продувки длительность плавки в ДСА составляет 3-4 часа, а металл из ванн выпускается попеременно каждые 1,5-2 часа. При этом, за счет эффективного использования физического и химического тепла отходящих газов, выплавку стали в ДСА возможно вести при доле лома до 35-40 % при минимальном расходе топлива (10-15 кг/т), расходуемого в основном на поддержание печи в рабочем состоянии во время ее заправки.

### **3.2 Технология плавки стали в двухваннных сталеплавильных агрегатах при последовательном режиме работы**

Технологический цикл выплавки стали в каждой ванне ДСА можно условно разделить на два периода:

1. «Холодный» период, в течение которого осуществляется заправка печи, завалка и прогрев шихты, заливка чугуна.

2. «Горячий» период, в течение которого осуществляется продувка ванны кислородом и выпуск металла и шлака, совмещенный с операциями по раскислению и легированию металла в ковше.

Первая половина плавки проводится, как в мартеновском процессе. Отличительной особенностью является то, что нагрев шихты осуществляется, в основном, физическим и химическим (дожигание СО до СО<sub>2</sub>) теплом дымовых газов, образующихся в соседней ванне, а тепло топлива играет незначительную роль.

Вторая половина плавки – окислительное рафинирование, проводится, как в кислородном конвертере, но с меньшей интенсивностью продувки, что связано с необходимостью синхронизации процессов обезуглероживания и нагрева лома в соседних ваннах, а также ограниченной пропускной способностью дымового тракта. Удельная интенсивность продувки в двухваннных печах обычно составляет 0,4-0,6 м<sup>3</sup>/(т·мин) или 25-35 м<sup>3</sup>/(т·ч). При увеличении пропускной способности дымового тракта, сокращении продолжительности первых операций (заправки и завалки) и повышении интенсивности подачи топлива в период прогрева возможно увеличение интенсивности продувки до 1-1,5 м<sup>3</sup>/(т·мин).

Таким образом, технология плавки стали в двухваннных печах сочетает в себе элементы мартеновского и конвертерного процессов. При этом, обязательным условием эффективной работы ДСА в последовательном режиме является синхронность работы обеих ванн, что достигается при строгом соблюдении графика проведения операций в каждой ванне. Примерный график совмещения основных операций и их продолжительности приведен на рисунке 29.



Рисунок 29 – График совмещения операций при плавке стали в двухваннных печах и примерная их продолжительность (% от общей длительности плавки)

На двухваннных печах (садка каждой ванны 250-300 т) общая продолжительность цикла в одной ванне составляет 3-4 часа, а выпуск металла из печи осуществляется каждые 1,5-2 часа.

Таким образом, технологический цикл плавки стали в каждой ванне ДСА состоит из следующей последовательности технологических операций: заправка, завалка и прогрев шихты, заливка чугуна, продувка, выпуск, совмещенный с раскислением и легированием металла.

*Заправка* печи проводится для восстановления изношенных за время плавки участков наварки ванны, передней, задней и разделительной стенок. Заправку производят магнезитовым порошком или обожженным доломитом во время выпуска плавки. Для улучшения качества ремонта футеровки в период заправки снижают интенсивность продувки в смежной ванне или отводят дымовые газы напрямую, то есть через головку ванны, в которой осуществляют продувку.

*Завалка шихтовых материалов*, в которые входит металлолом и флюсы (главным образом известь), проводят в последовательности, обеспечивающей хорошее теплоусвоение и сокращения периода прогрева: на подину загружают слой легковесного лома, затем расчетное количества извести (обычно 4-6 % от массы металлошихты) и оставшееся количество лома. Твердые окислители и известняк, как правило, не используют из-за эндотермичности процессов их усвоения. После завалки шихты производят подсыпку «ложных порогов» доломитом или дробленым известняком для увеличения емкости ванны.

*Прогрев шихты*, фактически протекающий с начала ее завалки, осуществляется преимущественно физическим и химическим теплом дымовых газов, образующихся в соседней ванне. Для обеспечения полного дожигания СО до СО<sub>2</sub> над ванной, где осуществляется прогрев шихты, осуществляют подачу кислорода через сводовые фурмы или организуют подсос воздуха через ближайшее к «горячей» ванне завалочное окно (путем частичного его открытия). Требования к прогреву шихты идентичны мартеновскому процессу – температура нагрева лома должна составлять

1100-1200 °С. Недогрев шихты ведет к «закозлению» заливаемого чугуна, ухудшению усвоения кислорода и удлинению периода продувки, а также может стать причиной выброса шлака и металла из печи вследствие скачкообразного роста скорости окисления углерода кислородом оксидов железа, накопленным в шлаке в начале продувки. Перегрев лома ведет к его поверхностному окислению, что при заливке чугуна вызывает бурное окисление углерода и также может привести к выбросу металла и шлака из печи. Признаком нормального подогрева является оседание легковесного лома и оплавление кромок тяжеловесного металла. Температура прогрева шихты контролируется визуально и зависит от длительности периода прогрева и тепловой нагрузки (расхода топлива) печи.

*Заливка чугуна* в двухванных печах является периодом, соответствующим середине плавки. Продолжительность этого периода определяется организационными возможностями и обычно составляет 30-40 минут. Ускорение заливки нежелательно вследствие возможных выбросов металла и шлака при бурном протекании реакции обезуглероживания чугуна оксидами железа металлелома.

*Продувка ванны кислородом*, основная технологическая операция плавки, начинается после заливки чугуна и ведется без остановки до достижения заданного содержания углерода. Режим продувки характеризуется интенсивностью подачи кислорода и положением фурм.

Удельная интенсивность подачи дутья в двухванных печах обычно колеблется в пределах 0,4-0,6 м<sup>3</sup>/(т·мин). Фурмы при нормальном режиме продувки опускают в шлак, стараясь держать их концы на границе шлак-металл, что улучшает усвоение кислорода, уменьшает разбрызгивание шлака и металла и минимизирует опасность прогара фурм. Для ускорения растворения извести в начале продувки одну или две фурмы поднимают выше уровня шлака и осуществляют поверхностный обдув, что способствует насыщению шлака оксидами железа, повышению температуры ванны и жидкоподвижности шлака. Кроме того, поверхностная продувка используется для ускорения нагрева ванны за счет реакции окисления СО до СО<sub>2</sub> над ванной.

Требования к чистоте кислорода, применяемого в период продувки в ДСА менее жесткие, чем в конвертерном процессе. Это, главным образом, связано с меньшей температурой в реакционных зонах при относительно низкой интенсивности продувки, что минимизирует процесс перехода азота в металл. Поэтому в двухванных печах продувку металла допускается вести не техническим (чистота 99,5%), а технологическим (чистота 95%) кислородом.

В процессе продувки важно обеспечить синхронность процессов обезуглероживания и нагрева металла. Обезуглероживание осуществляется кислородом дутья и контролируется по расходу кислорода, а также промежуточным анализом химического состава металла (при расчетном содержании углерода 1,0-1,5 %). Нагрев ванны обеспечивается теплом экзотермических реакции окисления железа и примесей металла, теплом сжигания топлива и частичного дожигания СО до СО<sub>2</sub> над ванной. Коррекция температуры металла по ходу продувки производится по результатам замера температуры следующим образом:

– перегрев ванны снимается присадкой твердого окислителя, окалины или металлелома (но не позже, чем за 10-20 минут до начала выпуска плавки);

– недогрев ванны устраняется увеличением тепловой нагрузки или организацией поверхностной продувки (путем подъема одной или нескольких фурм над ванной), при которой увеличивается поступление тепла к ванне от дожигания СО до СО<sub>2</sub> и окисления железа.

При достижении заданных значений содержания углерода в металле и температуры его нагрева продувку прекращают.

Поведение примесей металлошихты и формирование шлака в период продувки подчиняются закономерностям, характерным для кислородно-конвертерного процесса. При этом, в отличие от конвертерного процесса, в ДСА возможно скачивание и наведение шлака без остановки продувки, что улучшает удаление серы и фосфора. Основное отличие шлакового режима ДСА от мартеновского процесса заключается в том, что в двухванных печах нет необходимости в спуске первичного шлака для улучшения нагрева ванны, так как во время продувки ванна нагревается в основном теплом экзотермических реакций окисления компонентов металла, а не теплом факела. Состав и свойства шлака по ходу продувки корректируют присадками извести и плавикового шпата, обеспечивая формирование жидкоподвижного гомогенного шлака основностью по отношению СаО/SiO<sub>2</sub> на уровне 2,5-3,5 ед.

*Выпуск плавки* проводят сразу после прекращения продувки или через 4-6 минут после ее окончания для снятия переокисленности металла и шлака. В процессе выпуска, как и при других вариантах сталеплавильных процессов, производят раскисление и легирование металла. Продолжительность выпуска составляет ~ 10 мин, что обеспечивает хорошее усвоение подаваемых в ковш раскислителей и легирующих.

### **3.3 Показатели работы ДСА, разновидности технологических режимов плавки и перспективы двухванных печей**

Распространение двухванных печей в 60-70-х годах XX века определилось их преимуществами в сравнении с мартеновскими печами:

– в 4-5 раз более высокая производительность, обусловленная активным использованием газообразного кислорода для окислительного рафинирования;

– возможность установки ДСА на месте существующих мартеновских печей без реконструкции здания и изменения грузопотоков в цехе, что обеспечивает повышение производительности мартеновских цехов при минимальных капитальных затратах;

– в 3-5 раз меньше расход топлива, что связано с эффективным использованием тепла дымовых газов и сокращением тепловых потерь за более короткое время плавки;

– низкий удельный расход огнеупоров (4-5 кг в сравнении с 12-15 кг на мартеновских печах), что объясняется сокращением продолжительности плавки;

– более простая конструкция печи и сокращение объемов ремонтных работ.

Эти достоинства определили распространение печей такого типа для замены мартеновских печей, работающих скрап-рудным процессом. Однако опыт эксплуатации ДСА выявил следующие их недостатки по отношению к мартеновским печам:

– пониженный выход годного (89-92 %), что связано с большим угаром примесей металлошихты и железа, а также высокими потерями железа с пылью при интенсивной продувке кислородом;

– ограниченные возможности по переработке лома (не более 35-40 %) и высокий расход жидкого чугуна, что связано с технологической сущностью процесса, основанного на продувке жидкой ванны кислородом при ограниченном времени на прогрев твердой шихты;

– необходимость четкой синхронизации процессов в смежных ваннах, что усложняет управление работой ДСА;

– высокие и неконтролируемые подсосы холодного воздуха в печь, что ухудшает использование тепла и усложняет управление плавкой;

– повышенное содержание плавильной пыли в отходящих газах и усложнение системы газоочистки;

– увеличенный расход кислорода (до 70-80 м<sup>3</sup>/т) при относительно низкой степени его усвоения ванной, что связано с увеличением его расхода на дожигание СО до СО<sub>2</sub>;

– выбивание большого количества запыленных дымовых газов из печи в цех, что ухудшает условия труда, затрудняет обслуживание печи, загрязняет воздушный бассейн.

Существенное ухудшение условий труда вследствие выбивания дымовых газов из печи является одним из главных недостатков двухваннных печей, работающих в последовательном режиме, предусматривающем использование отходящих газов для нагрева лома. Выбивание газов из рабочего пространства происходит через завалочные окна при поднятых заслонках и по периметру закрытых заслонок, а также через стационарные желоба для заливки чугуна и амбразуры сводовых фурм. Основной причиной этого явления является повышение давления в рабочем пространстве при ограниченной пропускной способности дымового тракта и повышенной интенсивности продувки.

Частичное решение этой проблемы возможно при уменьшения давления в печи за счет увеличения тяги, однако при этом ухудшается использование тепла дымовых газов из-за увеличения скорости их движения и количества подсосов холодного воздуха в печь. Более существенное сокращение неорганизованных выбросов пыли и газов из двухванной печи обеспечивается при ее переводе на прямоточный режим работы, при котором дымовые газы отводятся из каждой ванны через ближайшую головку. В этом случае ванны в тепловом отношении работают изолированно друг от друга, а нагрев твердой шихты производится за счет увеличения расхода топлива. Несмотря на это, сохраняется требование в синхронной работе смежных ванн, поскольку пропускная способность газоотводящего тракта и газоочистки ограничены. Утилизация тепла дымовых газов при таком режиме работы осуществляется только в котле-утилизаторе, что ухудшает использование тепла процесса.

Более простым с конструктивной точки зрения вариантом последовательного ДСА является двухванный сталеплавильный агрегат, вертикальный канал которого расположен между ваннам. Однако такой вариант, хотя и упрощает конструкцию ДСА, но ограничивает технологические возможности процесса, не позволяя, при не-

обходимости, использовать тепло дымовых газов для нагрева металлолома в смежной ванне.

Таким образом, двухванная печь имеет много эксплуатационных недостатков, а по своим технологическим показателям не может конкурировать с более производительными кислородными конвертерами. Поэтому двухванные агрегаты различной конструкции были промежуточным вариантом при переходе от мартеновского к конвертерному и электросталеплавильному способам производства стали.

#### **4 Контрольные вопросы для самопроверки**

- 1 Перечислите современные способы производства стали и дайте их краткую характеристику (принцип реализации и особенности).
- 2 Развитие конвертерного способа производства стали. Бессемеровский, Томасовский процессы, их достоинства, недостатки и направления совершенствования.
- 3 Возникновение классического кислородно-конвертерного процесса и его краткая характеристика (особенности реализации, достоинства и недостатки).
- 4 Расскажите об устройстве кислородного конвертера с верхней продувкой. Какие конструктивные параметры определяют возможность работы конвертера без выбросов?
- 5 Перечислите основные конструктивные параметры кислородного конвертера с верхней продувкой и дайте их краткую характеристику.
- 6 В каких условиях эксплуатируется футеровка кислородного конвертера? Какова конструкция и стойкость футеровки?
- 7 Какие факторы влияют на стойкость футеровки конвертера, и какими способами можно ее повысить?
- 8 Расскажите о конструктивных особенностях кислородной фурмы конвертера с верхней подачей дутья.
- 9 Перечислите технологические операции кислородно-конвертерной плавки с верхней подачей дутья и изложите их содержание.
- 10 Расскажите о процессах, протекающих в период продувки металла кислородом.
- 11 Какие основные параметры металла должны быть получены в конце периода продувки конвертерной плавки? Перечислите возможные технологические операции по корректировке плавки и изложите сущность их действия.
- 12 Какие требования предъявляются к организации продувки металла в конвертере и в чем сложность их достижения?
- 13 Расскажите о структуре реакционной зоны при продувке металла кислородом сверху. Какие процессы протекают в различных участках реакционной зоны?
- 14 Что входит в параметры дутьевого режима кислородно-конвертерной плавки? Как влияют параметры дутьевого режима на ход и результаты конвертерного процесса.
- 15 Поведение примесей металлошихты (кремний, марганец, углерод, сера, фосфор) в период продувки конвертерной ванны.
- 16 Сущность и условия образования шлака в конвертерном процессе. Параметры шлакового режима и их влияние на ход и результаты конвертерной плавки.

- 17 Поведение железа и его потери при кислородно-конвертерной плавке с верхней продувкой. Выход годного при конвертерной плавке с верхней продувкой.
- 18 Перечислите основные приходные и расходные статьи материального баланса конвертерной плавки с верхней продувкой. Изложите характерные особенности материального баланса кислородно-конвертерного процесса.
- 19 Что используют в конвертерных процессах в качестве охлаждающих добавок? Дайте краткую сравнительную характеристику охлаждающим добавкам.
- 20 Перечислите основные приходные и расходные статьи теплового баланса конвертерной плавки с верхней продувкой. Изложите характерные особенности теплового баланса кислородно-конвертерного процесса.
- 21 Какие факторы влияют на расход лома при кислородно-конвертерной плавке.
- 22 Перечислите возможные способы повышения доли лома в металлической шихте кислородных конвертеров и дайте их краткую характеристику.
- 23 Какие недостатки конвертерных процессов с верхней продувкой послужили толчком к поиску способов донной подачи кислорода?
- 24 В чем заключается сущность способа донной подачи кислорода, обеспечивающая высокую стойкость футеровки днища кислородных конвертеров?
- 25 Перечислите конструктивные особенности кислородных конвертеров с донной подачей кислорода.
- 26 В чем заключаются особенности дутьевого режима конвертерной плавки с донной подачей кислорода?
- 27 Каковы особенности шлакового режима и поведения примесей металлошихты в ходе конвертерного процесса с донной продувкой?
- 28 Перечислите технологические особенности конвертерного процесса с донной продувкой.
- 29 Преимущества и недостатки кислородно-конвертерной плавки с донной продувкой в сравнении с верхней подачей кислорода.
- 30 Конвертерные процессы с комбинированной продувкой (предпосылки создания, варианты реализации, достоинства и недостатки).
- 31 Каковы основные условия получения жидкой стали на подду пламенной отражательной печи? Какими способами они достигаются? История создания мартеновского процесса.
- 32 Устройство современной мартеновской печи и схема ее работы.
- 33 Назначение и устройство конструктивных элементов мартеновской печи: рабочее пространство, головки, шлаковики, регенераторы, борова.
- 34 Основные разновидности (варианты) мартеновского процесса: скрап-рудный процесс, скрап-процесс и скрап-угольный мартеновский процесс. Их характеристика.
- 35 Особенности мартеновского процесса: недостаток тепла процесса, характер атмосферы, участие в процессе шлака и подины.
- 36 Основные периоды мартеновской плавки скрап-рудным процессом и их содержание.
- 37 Перечислите факторы, влияющие на продолжительность мартеновской плавки.
- 38 Что учитывается при определении расхода твердых окислителей в завалку скрап-рудного процесса без продувки ванны кислородом?

- 39 Особенности технологии применения кислородного дутья в мартеновском процессе. Параметры продувки и факторы, ограничивающие применение кислорода в мартеновском процессе.
- 40 Дайте общую характеристику тепловой работы мартеновской печи. Какие мероприятия способствуют повышению интенсивности теплопередачи от факела? Что используют в качестве топлива для отопления мартеновских печей?
- 41 Поведение составляющих металлошихты в процессе мартеновской плавки: железо, углерод, кремний, марганец, сера, фосфор.
- 42 Особенности и закономерности формирования шлака в мартеновской плавке. Какие требования предъявляют к шлаковому режиму мартеновской плавки?
- 43 Перечислите основные приходные и расходные статьи материального баланса мартеновской плавки скрап-рудным и скрап-процессом. Изложите характерные особенности материального баланса мартеновского процесса.
- 44 Перечислите основные приходные и расходные статьи теплового баланса мартеновской плавки. Изложите характерные особенности теплового баланса мартеновского процесса при различных вариантах его проведения.
- 45 Достоинства, недостатки и перспективы мартеновского процесса.
- 46 Каковы предпосылки создания двухванных сталеплавильных агрегатов? Каким образом используется тепло отходящих газов в двухванных агрегатах?
- 47 Устройство двухванного сталеплавильного агрегата и технологические параметры его работы.
- 48 Опишите технологию плавки стали в двухванных печах при последовательном режиме работы: основные технологические операции и их совмещение.
- 49 Последовательный и прямоточный режимы работы двухванного агрегата, их достоинства и недостатки. Перспективы двухванных печей.

### Глава 3 Ковшевая обработка стали

Требования к качеству стали постоянно ужесточаются, что обусловлено стремлением получать более высокие эксплуатационные свойства стальных изделий, а также особыми требованиями по чистоте и температуре металла при непрерывной разливке, имеющей наибольшее распространение. Достижение этих требований непосредственно в сталеплавильных агрегатах усложняет ведение плавки и увеличивает ее продолжительность, а в ряде случаев невозможно по технологическим условиям. Поэтому на большинстве современных металлургических предприятий достижение заданных параметров качества стали обеспечивается поэтапно:

- на первом этапе в сталеплавильном агрегате получают полупродукт, удовлетворяющий требованиям по содержанию углерода и фосфора, а также имеющий температуру, обеспечивающую возможность его дальнейшей обработки;
- на втором этапе различными методами ковшевой (внеагрегатной) обработки производят окончательную доводку металла по химическому составу и температуре в сталеразливочном ковше.

Сталеразливочный ковш – футерованная изнутри емкость (с формой усеченного конуса) с выпускным отверстием в днище, перекрываемым шиберным затвором или стопором, предназначенная для кратковременного хранения, транспортировки, дополнительного рафинирования и разливки металла.

Современными способами ковшевой обработки обеспечивается:

- достижение минимальных колебаний содержания легирующих элементов и раскислителей при значительно меньшем, чем в сталеплавильном агрегате, их угаре;
- корректировка температуры металла в ковше путем нагрева или охлаждения, а также усреднение температуры и состава металла в объеме ковша;
- получение металла с низким содержанием кислорода и неметаллических оксидных включений путем вакуум-углеродного раскисления, обработки раскисленными шлаками, тщательного перемешивания, введения сплавов РЗМ, кальция и т.д.;
- производство стали с необходимым низким содержанием серы, вплоть до концентраций серы менее 0,003 %, в результате ковшевой обработки основными раскисленными шлаками, продувки десульфуризирующими порошками, введением в металл сплавов кальция и др.;
- снижение содержания водорода в металле до пределов, исключающих возможность образования флокенов (менее 0,0002 %) и уменьшение содержания азота в стали вакуумированием;
- получение ультранизких содержаний углерода (до 0,005 % и менее) в специальных сталях путем продувки расплава кислородом в вакууме при интенсивном перемешивании.

Такое разделение процессов позволяет не только добиться требуемых свойств металла (с большей эффективностью, чем в печи), но и существенно улучшить показатели работы сталеплавильных агрегатов, ограничивая их задачи проведением окислительного рафинирования и нагрева металла.

В настоящее время наиболее широко используются следующие технологии ковшевой обработки стали:

- раскисление и дегазация стали;
- легирование и модифицирование стали;
- продувка инертным газом с целью дегазации, удаления неметаллических включений, выравнивания химического состава и температуры;
- вакуумирование с целью дегазации и глубокого обезуглероживания;
- обработка стали синтетическими шлаками и шлакообразующими смесями;
- продувка стали порошкообразными материалами;
- комплексная обработка стали.

Наилучшие результаты воздействия на качество металла достигаются при использовании комбинированных способов ковшевой обработки, когда в одном или нескольких, последовательно расположенных агрегатах, осуществляется ряд операций.

## **1 Раскисление и дегазация стали**

Существующие варианты сталеплавильных процессов не обеспечивают получение металла, не содержащего элементы, которые в обычных условиях являются газами – кислород, водород и азот. Неизбежность содержания указанных газов в стали связана с условиями ведения плавки:

- наличием кислорода, азота и водорода в шихтовых материалах;
- окислительное рафинирование, как правило, осуществляется с участием газообразного кислорода, содержащего также азот;
- в качестве топлива применяются углеводороды, являющиеся источником водорода, а для сжигания топлива используется воздух, содержащий кислород и азот;
- рабочее пространство сталеплавильных агрегатов сообщается с атмосферным воздухом, содержащим эти газы.

Указанные элементы, находящиеся в металле в виде газовых пузырей, соединений (оксидов, гидридов, нитридов), жидких или твердых растворов, оказывают существенное влияние на свойства металла, поэтому вопросам удаления газов из металла всегда уделяют особое внимание.

### **1.1 Кислород в стали. Раскисление стали**

#### **1.1.1 Влияние кислорода на свойства стали и способы раскисления**

В ходе окислительного рафинирования металл неизбежно насыщается кислородом, концентрация которого увеличивается к концу плавки по мере нагрева и обезуглероживания металла. Содержание кислорода в жидком металле в конце окислительного рафинирования, как правило, не превышает 0,1 %, что ниже предела его растворимости в жидком железе (0,23 % при 1600 °С), поэтому кислород в металле на выпуске находится в растворенном состоянии. Однако при охлаждении металла, и, особенно, при его затвердевании и полиморфном превращении  $\gamma$ -Fe в  $\alpha$ -Fe, растворимость кислорода резко снижается, достигая при обычных условиях ( $< 10^{-4}$  %).

В итоге избыточный кислород выделяется из раствора и реагирует с примесями металла с образованием мелкодисперсных оксидных неметаллических включений, ухудшающих механические свойства стали. В процессе обработки давлением это может быть причиной плохой деформируемости стали в горячем состоянии и ее пониженной пластичности. В процессе эксплуатации – способствует охрупчиванию (старению) стали.

Для устранения отрицательного влияния кислорода осуществляют раскисление стали, которое заключается в удалении кислорода из металла или связывании его в прочные оксиды глобулярной формы, влияние которых на свойства стали незначительно.

По степени раскисленности, характеризующей полноту удаления из металла растворенного в нем кислорода, стали подразделяют «кипящие», «спокойные» и «полуспокойные». Спокойные стали, содержащие минимальное количество растворенного кислорода, имеют наилучшие свойства, но более высокую стоимость изготовления. Кипящие и полуспокойные стали, имеют худшие свойства, поэтому применяются для изготовления деталей неответственного назначения. Их преимуществами является более низкая стоимость по материалам и более высокий выход годного при разливке в изложницы. Однако с повсеместным распространением непрерывной разливки последнее преимущество «кипящих» и «полуспокойных» сталей не реализуется, поэтому объемы их производства минимальны.

В современном производстве стали применяют следующие способы раскисления стали: глубинное (осаждающее), диффузионное (обработкой синтетическими шлаками) и вакуумно-углеродное (обработкой вакуумом).

### **1.1.2 Глубинное (осаждающее) раскисление и легирование стали**

Глубинное (осаждающее) раскисление заключается в связывании растворенного в стали кислорода в нерастворимые оксиды в результате введения в металл элемента-раскислителя с последующим удалением продуктов раскисления (оксидов) в шлак. Если условно обозначить элемент-раскислитель через Me, то процесс глубинного раскисления в общем виде можно описать реакцией  $[O] + Me = (MeO) + Q$ .

Образующиеся в результате реакций раскисления малорастворимые в металле оксиды, имеющие низкую в сравнении с металлом плотность, всплывают в шлак или выносятся конвективными потоками металла. Происходит отделение новой шлаковой фазы, напоминающее образование осадка в низкотемпературных физико-химических процесса – отсюда название метода «осаждающий». Введение раскислителей в глубину металла предопределило другое название этого способа раскисления – «глубинное».

Для успешного проведения раскисления, элементы, используемые в качестве раскислителей, должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- иметь высокое химическое сродство к кислороду (раскислительную способность), больше чем у железа;
- обеспечивать образование нерастворимых в металле оксидов с минимальной плотностью и температурой плавления, что облегчает их удаление из расплава (ми-

нимизирует количество неметаллических включений) или обеспечивает получение включений глобулярной формы;

- иметь низкую стоимость и доступность (недефицитность);
- обладать способностью к улучшению свойств стали;
- способствовать уменьшению отрицательного влияния на свойства стали других вредных (серы, азота, водорода);
- продукты раскисления, оставаясь в стали, должны способствовать измельчению зерна.

В настоящее время нет ни одного раскислителя, который был бы наилучшим по всем предъявляемым требованиям. Поэтому в производственной практике при выборе элементов-раскислителей исходят из их стоимости и доступности, и наиболее часто раскисление спокойной стали проводят введением в металл на выпуске трех элементов – марганца, кремния, алюминия (и их сплавов). Расход марганца и кремния выбирается так, чтобы остаточное содержание этих элементов в металле после раскисления находилось в пределах, установленных для выплавляемой стали (для углеродистой стали 0,4-0,6 % Mn и 0,17-0,35 % Si) с учетом их угара, а расход алюминия составляет 250-350 г/т, повышаясь по мере снижения концентрации углерода. Марганец и кремний вводится в металл в виде ферросплавов, а алюминий – в виде слитков, гранул, проволоки или сплавов с кремнием, кальцием и др.

Наиболее полное усвоение раскислителей обеспечивается при следующем режиме их введения в ковш:

- раскислители необходимо вводить равномерно в период наполнения от 20 до 50 % объема ковша;
- подачу раскислителей следует проводить последовательно по мере роста их раскислительной способности – сначала в металл вводится марганец, имеющий относительно невысокое сродство к кислороду, затем кремний и в последнюю очередь алюминий, являющийся наиболее сильным раскислителем;
- температура металла на выпуске должна быть минимальной с учетом необходимого перегрева для компенсаций тепловых потерь при раскислении и последующих технологических операций;
- усвоение раскислителей, особенно сильных (алюминий и др), повышается при их введении вглубь металла в виде проволоки или гранул (в струе инертного газа);
- при расчете расхода ферросплавов для раскисления (и легирования) необходимо учитывать остаточное содержание в металле после продувки тех элементов, которые вносятся ферросплавами, а также учитывать их угар (таблица 7).

Кроме указанных элементов, для раскисления стали используются V, Ti, Zr, Nb, а также щелочноземельные (Ca, Mg, Ba) и редкоземельные (Ce, La, Nd, Pr) металлы и их сплавы с кремнием и алюминием. Однако усложнение и удорожание раскисления стали применением дорогостоящих материалов оправдано только при производстве высококачественных легированных сталей (и сталей специального назначения).

Глубинное раскисление получило наиболее широкое распространение в промышленной металлургии по следующим причинам:

- технологическая простота реализации;

– небольшая продолжительность раскисления (5-10 минут), что позволяет совмещать эту операцию с выпуском металла в ковш.

Таблица 7 – Угар ведущего элемента при раскислении стали в ковше

Ведущий элемент ферросплава	Угар* элемента ферросплава при содержании углерода в металле на выпуске, %		
	менее 0,10	0,10-0,25	более 0,25
Марганец	25-35	20-30	15-20
Кремний	30-40	25-35	20-25
Алюминий	100		
* количество элемента-раскислителя (%), окислившегося в процессе введения в металл в результате взаимодействия с кислородом металла, шлака и атмосферы.			

Основным недостатком глубинного способа раскисления является образование в объеме металла мелкодисперсных оксидных неметаллических включений, не все из которых успевают всплыть из металла в шлак за время ковшевой обработки. Процесс удаления из металла от неметаллических включений осложняется также тем, что их образование продолжается по мере охлаждения металла (при его выдержке в ковше и разливке) вследствие смещения равновесия экзотермических реакций раскисления вправо и повышения активности растворенного в металле кислорода. Поэтому при глубинном методе раскисления невозможно получить сталь, совершенно чистую от неметаллических включений.

Снижения количества продуктов раскисления (неметаллических включений) в металле добиваются за счет организации перемешивания металла (продувкой инертным газом), а также изменением свойств оксидных включений. На свойства образующихся при раскислении оксидов воздействуют изменением состава и последовательности введения раскислителей. При этом, удалению оксидных включений в шлак способствуют следующие их свойства:

- низкая смачиваемость металлом (межфазное натяжение между металлом и шлаковыми включениями), что облегчает отделение включений от металла;
- хорошая смачиваемость шлаком (высокое межфазное натяжение между шлаком и оксидными включениями), что облегчает поглощение (ассимиляцию) включений в объем шлака;
- низкая температура плавления, обеспечивающая присутствие оксидных включений в размягченном или жидком виде, что ускоряет процесс их укрупнения за счет слипания (коагуляции) и слияния (коалесценции) друг с другом, приводя к быстрому всплыванию в шлак.

Очень часто с целью получения в металле легкоплавких и хорошо всплывающих оксидных соединений применяют так называемые комплексные раскислители, представляющие собой сплав нескольких раскислителей: силикомарганец (сплав кремния и марганца), силикокальций (сплав кремния и кальция), сплав АМС (сплав алюминия, марганца и кремния), сплав КМК (сплав кремния, марганца и кальция) и др.

### 1.1.3 Диффузионное раскисление стали

Диффузионное раскисление заключается в удалении из металла кислорода путем его естественной диффузии в шлак, обладающий минимальной окисленностью (характеризуется концентрацией оксидов железа). При этом в соответствии с законом распределения (закон Нернста) концентрация кислорода в металле уменьшается, стремясь к равновесию с новым раскислительным шлаком. Минимально возможное остаточное содержание кислорода после диффузионного раскисления можно определить по равновесию реакции распределения кислорода между металлом и шлаком  $[O] + Fe = (FeO)$ .

Таким образом, при диффузионном способе раскисления продукты раскисления (неметаллические включения) не остаются в металле, что является основным преимуществом данного способа перед глубинным.

Для успешного проведения диффузионного раскисления необходимо выполнение следующих условий:

- наличие легкоплавкого жидкоподвижного шлака с минимальным содержанием оксидов железа;
- большая поверхность взаимодействия металла со шлаком, облегчающая диффузионные процессы;
- низкая концентрация вредных примесей (особенно фосфора), способных переходить в металл.

В конвертерах и мартеновских печах выполнение указанных условий проблематично и связано с большими затратами материалов и удлинением плавки:

- в окислительной атмосфере сложно добиться понижения концентрации оксидов железа в печном шлаке менее 3 %;
- раскисление шлака и металла в печи требует значительных расходов восстановителей (углерод, кремний, алюминий) вследствие их повышенного угара при контакте с окислительной атмосферой;
- происходит полное восстановление находящегося в шлаке фосфора и переход его в сталь.

Главным же недостатком диффузионного раскисления в сталеплавильных агрегатах является большая продолжительность процесса, обусловленная низкой скоростью диффузии кислорода в металле и шлаке. Поэтому при выплавке стали в конвертерах и мартеновских печах диффузионное раскисление металла не используют. Этот вид раскисления естественным образом реализуется при проведении восстановительного периода плавки в дуговых электросталеплавильных печах. Однако вследствие значительной продолжительности и больших расходов раскислителей (шлака) восстановительный период плавки в дуговых печах проводится только при производстве высококачественных легированных сталей из легированного металлолома, что позволяет минимизировать потери легирующих со шлаком.

Более эффективно применение диффузионного раскисления стали в ковше при обработке синтетическими шлаками по следующим технологическим вариантам:

- при выпуске металла в ковш, в который предварительно заливается жидкий синтетический шлак (или загружаются легкоплавкие шлакообразующие смеси), что

обеспечивает дробление металла и шлака с образованием шлакометаллической эмульсии с большой поверхностью взаимодействия;

– при обработке металла синтетическим шлаком в ковше (или специальном агрегате) с интенсивным перемешиванием продувкой инертным газом;

– при вдувании шлакообразующей смеси в металл в струе инертного газа с образованием в объеме металла жидкого раскислительного шлака.

Благодаря значительной поверхности взаимодействия металла с раскислительным шлаком, скорость диффузионного раскисления существенно повышается по сравнению с раскислением в печи. Однако повышается вероятность загрязнения металла шлаковыми включениями, остающимися в металле. Кроме того, проведение диффузионного раскисления в ковше связано с затратами на приготовление жидкого синтетического шлака или шлакообразующие смеси. Поэтому в чистом виде этот вариант раскисления не используют. Эффект от диффузионного раскисления используется при обработке металла высокоосновными восстановительными шлаками, применяемыми при ковшевой десульфурации стали. При таком варианте обработки, одновременно с удалением серы, происходит дополнительное раскисление металла, что повышает качество стали и является экономически оправданным.

#### 1.1.4 Вакуум-углеродное раскисление стали

Вакуум-углеродное раскисление заключается в удалении кислорода в результате смещения равновесия реакции  $[C] + [O] = \{CO\}$  в сторону образования CO путем снижения парциального давления CO в газовой фазе.

Понижение парциального давления CO в газовой фазе достигается обработкой стали в вакууме или продувкой металла нейтральным газом, в котором парциальное давление CO близко к нулю («химический вакуум»). Главным преимуществом вакуумно-углеродного раскисления является то, что газообразные продукты реакции не растворяются в металле и полностью удаляются из него.

Теоретически, исходя из равновесия реакции  $[C] + [O] = \{CO\}$ , снижение давления над металлом до 100 Па (0,001 атм) при температуре 1600 °С и содержании углерода 0,2 %, обеспечивает удаление кислорода до

$$[O] = 0,0025 \cdot \frac{P_{CO}}{[C]} = 0,0025 \cdot \frac{0,001}{0,2} = 10^{-5} \%.$$

Однако на практике, вследствие кинетических ограничений (наличие шлака, низкая концентрация кислорода, протекание других процессов), термодинамическое равновесие не достигается. Поэтому, в промышленных условиях при уровне вакуума 100-200 Па, остаточное содержание кислорода в стали с содержанием углерода 0,2 % составляет 0,002-0,004 %, что выше раскислительной способности кремния, но меньше, чем у алюминия.

Несмотря на это, проведение вакуум-углеродного раскисления стали перед окончательным раскислением-легированием позволяет существенно сократить образование в стали эндогенных неметаллических включений.

Существенным недостатком этого способа раскисления является необходимость сложного и дорогостоящего оборудования. Несмотря на это, вакуумная обработка стали находит все более широкое применение при производстве высококачественных сталей. Это связано с тем, что вакуумная обработка, помимо углеродного раскисления, способствует протеканию других процессов, обеспечивающих повышение качества стали:

- удаление из металла растворенных газов – азота, и особенно, водорода;
- разрушения оксидных неметаллических включений в стали по реакциям типа  $\text{MeO} + [\text{C}] = \{\text{CO}\} + [\text{Me}]$ , равновесие которых сдвигается вправо при понижении давления. Практически удается частично разрушить только жидкие включения оксидов железа и марганца, а более прочные и тугоплавкие соединения (оксиды кремния, алюминия и др.) при такой обработке не удаляются.

Таким образом, вакуум-углеродное раскисление, как самостоятельная операция, применяется для обработки нераскисленного металла при производстве стали, свободной от крупных оксидных включений и их локальных скоплений. А при вакуумной обработке стали, предварительно раскисленной глубинным способом, решаются, в первую очередь, задачи дегазации и удаления эндогенных неметаллических включений.

## 1.2 Водород в стали

Растворимость водорода в железе скачкообразно повышается при его расплавлении и увеличивается по мере роста температуры жидкого металла, поэтому в ходе высокотемпературных сталеплавильных процессов обеспечиваются условия для насыщения металла водородом, источниками которого являются:

- передельный чугун, содержащий 4-12 ppm водорода;
- металлолом, особенно легированный титаном, ванадием, ниобием и другими гидридообразующими элементами (до 8-10 ppm). Дополнительным источником водорода, поступающего с ломом, является гидратная влага (особенно в ржавом ломе);
- гидратная влага, поступающая с добавочными материалами и флюсами;
- водород и водяные пары печного пространства, поступающие от сжигания углеводородного топлива или из атмосферы;
- раскислители и легирующие (например, содержание водорода в ферромарганце составляет 20-40 ppm, а в ферросилиции 10-15 ppm). Поэтому, несмотря на относительно небольшой расход этих материалов, их перед использованием обязательно просушивают и прокаливают.

Водород из указанных источников может переходить в металл непосредственно (из металлошихты и раскислителей) или посредством газовой фазы по реакциям



Из выражений для констант равновесия этих реакций следует, что содержание водорода в металле увеличивается пропорционально корню квадратному из парциального давления водорода (или водяного пара) в газовой фазе, что называют «зако-

ном квадратного корня». По аналогичным реакциями происходит растворение водорода в шлаке, с последующим переходом водорода в металл.

Таким образом, несмотря на наличие шлака, в процессе выплавки стали невозможно исключить насыщения жидкого металла водородом, содержание которого к концу плавки может достигать 8-12 ppm (обычно 6-8 ppm). Однако в процессе разлива и затвердевания стали, растворимость водорода резко уменьшается – линейно при охлаждении в жидком состоянии и скачкообразно при переходе из жидкого состояния в твердое. Это ведет к интенсивному выделению из металла водорода в газовую фазу, что вызывает нарушение целостности металла и образование различных дефектов в литой стали: газовые пузыри, трещины (разрывы), флокены (особой формы газовые пузыри) и др. Оставшийся в твердом растворе водород искажает кристаллическую решетку металла, в результате чего его хрупкость возрастает, а пластичность уменьшается. На некоторых хромоникелевых и хромоникельвольфрамовых сталях наблюдаются так называемая водородная хрупкость и образование трещин вследствие напряжений, вызываемых водородом.

Таким образом, избыточное содержание водорода в стали (сверх растворимости в  $\alpha$ -Fe при нормальных температурах) оказывает отрицательное воздействие на ее свойства, устранение которого возможно при снижении концентрации водорода до 1,0-1,5 ppm или связывании водорода в прочные соединения – гидриды.

Для снижения содержания водорода в металле и ослабления его вредного влияния на качество стали применяют следующие методы:

1. Организация постоянного кипения ванны по ходу плавки, обеспечивающая удаление водорода в пузырьках CO, образующихся при окислении углерода. Удаление водорода из металла происходит по реакции  $[H] = \frac{1}{2}\{H_2\}$  вследствие того, что парциальное давление водорода в пузырьках CO равно нулю, что смещает равновесие реакции вправо. Однако вследствие протекания обратного процесса, кипение ванны не обеспечивает решение вопроса рафинирования металла от водорода.

2. Продувка инертными газами (обычно используют аргон, реже – азот) обеспечивает удаление водорода в всплывающих пузырьках, давление водорода в которых близко к нулю. Удаление водорода до 2 ppm возможно только при повышенном расходе газа – более 2 м<sup>3</sup>/т. Однако эта технологическая операция обязательно проводится в ковше после выпуска плавки с целью усреднения химического состава и температуры металла, а также удаления неметаллических включений. В этом случае при расходе газа 0,1-0,2 м<sup>3</sup>/т степень удаления водорода не превышает 20-30 %.

3. Обработка металла вакуумом, в ходе которой вследствие снижения давления водорода в газовой фазе ускоряется реакция перехода водорода из металла в газовую фазу:  $[H] = \frac{1}{2}\{H_2\}$ . Эффективность способа, определяемая глубиной вакуума и продолжительностью обработки, достигает 70-80 % и более.

4. Выдержка закристаллизовавшегося металла при повышенных температурах (400-700 °C) обеспечивает диффузию избыточного водорода в атомарном состоянии через кристаллическую решетку железа с последующим удалением с поверхности слитка в атмосферу. Повышенные температуры увеличивают скорость диффузии, однако эффективность способа определяется массой слитка и длительности обработки. Этот способ применяют для окончательного удаления водорода (до 2-3 ppm)

из заготовок флокеночувствительных марок сталей небольшого сечения и массы, для чего их помещают в обогреваемые колодцы.

5. Добавка гидридообразующих элементов (Ce, La, Ti, Ta, V, Nb и др), повышающих растворимость водорода в стали за счет образования прочных соединений – гидридов, выделение водорода из которых в самостоятельную фазу при охлаждении не происходит (дефекты не образуются).

6. Наложение электрического поля, обеспечивающее выделение на катоде атомарного водорода ( $H^+ + e = H$ ) с последующим образованием молекул водорода и их удалением в газовую фазу. Однако в силу технологической сложности этот метод удаления водорода не применяется.

Несмотря на большое количество методов борьбы с водородом в стали, необходимо использовать все способы, чтобы исключить попадание водорода в металл в процессе плавки (минимальная влажность воздуха, кислорода, топлива, минимум влаги в добавочных материалах и т. п.).

### 1.3 Азот в стали

В обычных условиях плавки невозможно получить сталь, не содержащую азот, что объясняется наличием азота в шихтовых материалах, и атмосфере рабочего пространства, а также увеличением растворимости азота в жидком железе с повышением температуры.

Источниками поступления азота в металл в процессе выплавки, ковшевой обработки и разливки стали являются:

- перелыйный чугун, содержащий 0,003-0,006 % азота;
- металлический лом, в котором в зависимости от технологии выплавки и химического состава содержание азота обычно изменяется от 0,002 до 0,012 %, а в легированных азотом сталях достигает 0,5 % и более;
- воздух, используемый для сжигания топлива, а также поступающий в печное пространство из атмосферы. содержит 79 % азота;
- кислород, применяемый для продувки ванны, содержит от 0,5 (технический кислород) до 5 % (технологический кислород) азота.

Растворение азота в металле, как и для водорода, подчиняется общей закономерности – закону квадратного корня (закон Сиверта), согласно которому равновесное содержание азота в жидкой стали  $[N]$  пропорционально корню квадратному из парциального давления азота ( $P_{\{N_2\}}$ ) в газовой фазе. Математически эта зависимость выводится из константы равновесия реакции  $\{N_2\} = 2[N]$

$$[N] = \sqrt{K \cdot P_{\{N_2\}}}$$

На растворение азота в металле оказывают влияние следующие факторы:

- повышение температуры, что повышает растворимость азота в металле и облегчает диссоциацию прочных молекул азота. На практике процесс поглощения азота из газовой фазы значительно ускоряется при повышении температуры до 2500 °С и более, что реализуется в реакционных зонах при продувке металла кислородом и в зоне электрических дуг (при выплавке стали в дуговых печах);

– повышение концентрации азота в атмосфере и, особенно, в кислороде, используемом для окислительного рафинирования, существенно ускоряют процесс растворения азота;

– окислительные сталеплавильные шлаки, имеющие ограниченную растворимость азота (до 0,01 %) защищают металл от перехода азота из атмосферы печи или из дутья. Поэтому для минимизации перехода азота в металл из газовой фазы необходимо исключать оголения металла и контакта его с азотсодержащей атмосферой;

– увеличение концентрации нитридообразующих примесей (хром, марганец, ванадий, титан, алюминий, церий и другие редкоземельные металлы) повышает растворимость азота в стали;

– повышение концентрации элементов, образующих прочные соединения с железом (углерод, фосфор, сера), снижают растворимость азота. С другой стороны, увеличение содержания поверхностно-активных элементов (кислород, сера), находящихся на границе раздела фаз, препятствуют как переходу азота в металл, так и его удалению.

Несмотря на защитную роль шлака, концентрация азота в металле в конце плавки составляет от 0,002 до 0,012 %, что определяется особенностями технологии (обычно, в кислородно-конвертерной и мартеновской стали содержится 0,002-0,005 %N, в электростали – 0,006-0,012 %N). В процессе выпуска, раскисления-легирования и разливки, концентрация азота может повышаться на 0,001-0,003 %.

Указанные концентрации меньше растворимости азота в жидком железе, но существенно выше растворимости азота  $\alpha$ -Fe в области нормальных температур, которая составляет менее 0,0015 %. Избыточный азот может находиться в металле в растворенном виде (в виде пересыщенного твердого раствора) или выделяться в отдельную фазу – нитриды. Выпадение азота из твердого раствора в виде нитридов (нитриды железа и др.), называемое старением металла, ведет к возникновению напряженности в структуре металла, повышению его твердости и хрупкости. Вредное влияние азота особенно заметно для малоуглеродистых сталей, которые должны иметь высокие пластические свойства. Особенно вредно ухудшение свойств металла с повышенным содержанием азота при эксплуатации в условиях низких температур.

Таким образом, повышенное содержание азота на свойства стали в большинстве случаев оказывает отрицательное влияние, понижая ударную вязкость стали и ухудшая ее пластичность. При этом, если в процессе производства стали (до ее затвердевания) связать растворенный в металле азот в прочные тугоплавкие нитриды ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{VN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$  и др.), то можно не только подавить вредное влияние азота, но и обеспечить получение мелкозернистой структуры стали и повышение ее прочности. Это используется при производстве высокопрочных сталей, при этом их дополнительно легируют азотом до 0,5 % и более. Однако в большинстве случаев азот считается вредной примесью, ухудшающей качество стали. Снижение вредного воздействия азота возможно при ограничении его содержания в металле или связывании в нитриды, выделяющиеся из жидкого металла в виде мелких включений, способных служить центрами кристаллизации железа, т.е. обеспечивающих измельчение зерна стали.

Для снижения содержания азота в металле и ослабления его вредного влияния на качество стали применяют следующие методы:

1. Использование чистых по азоту материалов, особенно, кислородного дутья, используемого для окислительного рафинирования. Предпочтительно применение технически чистого кислорода. содержание азота в котором не превышает 0,5 %;

2. Организация постоянного кипения ванны по ходу плавки в результате окисления углерода. Выделяющийся монооксид углерода экранирует металл от азотсодержащей атмосферы, а также возможно удаление азота в всплывающих пузырях CO, давление азота в которых минимально. Однако вследствие эндотермичности, реакция  $[N] = \frac{1}{2}\{N_2\}$  получает слабое развитие.

3. Предохранение металла от соприкосновения с азотсодержащей атмосферой в зоне повышенных температур, достигаемое путем создания защитного слоя вспененного шлака. Другим вариантом минимизации перехода азота в металл является охлаждение высокотемпературных зон присадками твердых окислителей, что менее эффективно. Предохранение металла от контакта с азотсодержащей атмосферой при выпуске, ковшевой обработке и разливки стали, кроме шлака, обеспечивается созданием инертной атмосферы – выпуск и разливка могут производиться в защитной оболочке из аргона.

4. Продувка металла аргоном, кроме удаления водорода, способствует некоторому удалению азота. Однако вследствие низкой скорости диффузии азота, его удаление при продувке металла минимально. Аргон играет более существенную роль при его использовании для создания защитной оболочки при выпуске или разливке металла.

5. Обработка металла вакуумом, в ходе которой вследствие снижения давления азота в газовой фазе облегчается протекание реакции  $[N] = \frac{1}{2}\{N_2\}$ . Однако, из-за низких скоростей диффузии азота в металле, его удаление при вакуумировании в промышленных условиях составляет не более 10-20 %.

6. Введение в жидкую сталь нитридообразующих элементов (Si, Al, V, Ti, Zr и др.), обеспечивающих связывание избыточного азота в прочные тугоплавкие нитриды, которые выделяются из жидкого металла в виде мелких включений и служат центрами кристаллизации железа. Это не только предотвращает старение стали, но и обеспечивает измельчение структуры слитка и повышение прочностных свойств стали.

Таким образом, удаление азота из металла представляет собой достаточно сложную задачу, решение которой связано с большими затратами и усложнением технологии. Поэтому на практике пользуются возможными технологическими мероприятиями по предотвращению перехода азота в металл, а избыточный азот связывают в тугоплавкие нитриды, предотвращающие старение металла и не оказывающие существенного отрицательного влияния на свойства стали.

## 1.4 Неметаллические включения в стали и их модифицирование

Неметаллические включения – это химические соединения металлов (железа, кремния, марганца, алюминия, церия и др.) с неметаллами (серой, кислородом, азотом, фосфором, углеродом), находящиеся в стали в виде отдельных фаз (оксидов, сульфидов, нитридов, фосфидов, карбидов и более сложных соединений).

Появление неметаллических включений в жидкой стали обусловлено технологическими особенностями ее производства:

- фактическое содержание в жидком металле кислорода, серы, фосфора, азота и других вредных примесей в конце окислительного рафинирования намного выше их растворимости в твердой стали, что ведет к их обособлению в самостоятельную фазу в виде неметаллических включений (кроме СО);

- наличием неметаллических включений в металлошихте, а также использованием добавочных материалов, преимущественно состоящих из оксидов;

- выплавка металла происходит в агрегатах (конвертер, печь, ковш и др.), футерованных изнутри огнеупорными материалами, неизбежное разрушение которых ведет к появлению неметаллических включений в металле;

- все технологические процессы производства стали проводятся под слоем шлака, частицы которого также могут попадать в металл и участвовать в образовании неметаллических включений;

- продуктами глубинного раскисления являются оксиды, являющиеся неметаллическими включениями.

Таким образом, в любой твердой стали неизбежно содержание различных неметаллических включений, которые ухудшают ее механические (прочность, пластичность, износостойкость) и многие другие свойства (электротехнические, антикоррозионные и др.). Ухудшение свойств стали связано с нарушением сплошности металла, а также имеют по сравнению с металлом разный коэффициент расширения и неодинаковую деформируемость. Степень влияния включений на свойства стали определяется их количеством, составом, размерами и характером расположения в готовом изделии.

Неметаллические включения принято подразделять на две группы:

- 1) эндогенные (от греч. *endo* – внутри и *genos* – род, рождение) включения – включения, образующиеся в результате протекания различных физико-химических процессов в самом металле во время его раскисления, кристаллизации и охлаждения в жидком и твердом состоянии;
- 2) экзогенные (от греч. *exo* – вне и *genos* – род, рождение) включения – включения, механически попадающие в сталь с шихтовыми материалами, из шлака или в результате разрушения огнеупорных материалов.

При нормальном проведении процессов выплавки, ковшевой обработки и разлива, количество экзогенных включений, остающихся в структуре твердой стали, не превышает 5-10 % от общего количества включений. Таким образом, основное количество наблюдаемых в твердой стали неметаллических включений представляет собой эндогенные включения – включения внутреннего происхождения.

Эндогенные включения являются продуктами взаимодействия кислорода, серы, фосфора, углерода и азота с другими компонентами расплава. В зависимости от химического состава их принято делить на следующие группы:

- сульфидные ( $\text{FeS}$ ,  $\text{MnS}$  и т. п.);
- оксидные ( $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и т. п.);
- нитридные ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{VN}$ ,  $\text{TiN}$  и т. п.);
- фосфидные ( $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{Mn}_5\text{P}_2$ );
- карбидные (карбиды титана, ниобия и др. сильных карбидообразующих).

На практике включения представляют собой сложные химические соединения различных включений: силикаты ( $n\text{FeO} \cdot m\text{MnO} \cdot p\text{SiO}_2$ ), алюмосиликаты ( $n\text{MnO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot p\text{Al}_2\text{O}_3$ ), шпинели ( $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), окисульфиды, карбонитриды и т. д.

Для подавляющего большинства выплавляемых в настоящее время сталей, относящихся к высококачественным углеродистым, основную массу включений (70-85 %) составляют оксидные, что связано с высокой окисленностью металла в конце окислительного рафинирования.

В зависимости от момента образования эндогенные включения подразделяют на четыре группы (по классификации В.И. Явойского):

- первичные эндогенные включения образуются в процессе глубинного раскисления, при котором в металле образуются оксидные неметаллические включения, плохо растворимые в расплаве;

- вторичные эндогенные включения образуются в период охлаждения жидкого металла от температуры раскисления до температуры кристаллизации в результате снижения растворимости примесей и смещения равновесия экзотермических реакций раскисления  $[\text{O}] + \text{Me} = (\text{MeO}) + \text{Q}$  в сторону образования продуктов раскисления;

- третичные эндогенные включения образуются в процессе кристаллизации стали при резком снижении растворимости в ней кислорода, серы, азота и других примесей, а также продуктов их взаимодействия с компонентами расплава;

- четвертичные эндогенные включения выделяются при охлаждении затвердевшей стали в результате снижения растворимости примесей в твердом металле с понижением температуры и при фазовых превращениях железа.

Основное количество неметаллических включений выделяется во время раскисления и кристаллизации, то есть являются первичными и третичными включениями. Большая часть первичных и вторичных эндогенных включений успевает всплыть и удалиться в шлак, однако часть их, а также третичные и четвертичные включения остаются в структуре металла, влияя на его механические свойства.

Количество эндогенных неметаллических включений в обычной стали редко превышает 0,01-0,02 %, а в качественной оно существенно ниже. Однако в связи с тем, что размеры включений очень малы (от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$  мм), число включений в металле огромно, поэтому их влияние на механические и другие свойства стали может быть значительным. Это влияние зависит как от химического состава и свойств включений, так и от их формы и характера расположения:

- включения, расположенные по границам зерен в виде тонких пленок, образуются при кристаллизации, если имеют температуру плавления ниже температуры

затвердевания стали и хорошо смачивают металл. Такими свойствами обладают оксиды и сульфиды железа, а также их соединения – оксисульфиды. Такие включения ухудшают межзеренную связь и прочностные свойства металла особенно при высоких температурах (красноломкость), когда включения размягчаются;

- крупные остроугольные (кристаллические) включения также представляют большую опасность, так как они служат местом концентрации напряжений и начала разрушения изделия. Такие включения обычно являются продуктами раскисления-легирования, имеющими высокую температуру плавления (например, нитриды титана, корунд и др.), превышающую температуру затвердевания стали;

- включения округлой (сферической) формы, имеющие относительно крупные размеры, формируются в процессе кристаллизации, если обладают низкой температурой плавления (ниже температуры затвердевания стали) и плохо смачивают твердое железо. Такие включения (главным образом, силикаты) оказывают минимальное воздействие на свойства металла;

- мелкие тугоплавкие включения, расположенные равномерно по всему объему металла, приносят наименьший вред, а в ряде случаев являются полезными, поскольку, являясь центрами кристаллизации, способствуют измельчению структуры литого металла. Наилучшие результаты по измельчению первичного зерна достигаются в том случае, если центрами кристаллизации являются нитриды и карбонитриды.

Таким образом, наименее вредны для свойств стали глобулярные, мелкие и равномерно расположенные по объему металла включения. Кристаллические включения (карбиды и нитриды титана, корунд и др.), а также локальное скопление мелких включений, расположенных по границам зерен (в виде пленок, цепочек и др.), оказывают наиболее вредное воздействие на свойства стали (понижают прочность и пластичность стали), а также являются причиной появления видимых пороков (расслоений) металла.

Поскольку получение абсолютно чистой от неметаллических включений стали невозможно, то для уменьшения их вредного воздействия на свойства металла необходимо:

- добиваться снижения содержания включений в затвердевшей стали;
- обеспечивать формирование включений мелких по размерам, расположенных равномерно в объеме металла и имеющих сферическую форму.

Основную долю вредных неметаллических включений составляют оксиды и сульфиды. Поэтому снижение их концентрации в металле обеспечивается в результате удаления серы и кислорода из металла, то есть при проведении десульфурации и раскисления металла. Однако, для получения чистого по включениям металла необходимо не только связать серу и кислород в нерастворимые в металле соединения, но и обеспечить условия для их удаления из металла. Всплыванию неметаллических включений в шлак способствуют следующие условия:

- большие размеры и низкая плотность включений (от 2 до 6 т/м<sup>3</sup>), обеспечивающие их выталкивание из металла под действием архимедовой силы;

- высокая интенсивность перемешивания металла (например, продувкой инертным газом), ускоряющая всплывание;

- низкая вязкость металла, определяемая, главным образом, его температурой;
- плохая смачиваемость включений металлом (межфазное натяжение между металлом и шлаковыми включениями), что облегчает отделение включений от металла;
- хорошая смачиваемость включений шлаком (высокое межфазное натяжение между шлаком и оксидными включениями), что облегчает поглощение (ассимиляцию) включений в объем шлака;
- низкая температура плавления, обеспечивающая присутствие оксидных включений в размягченном или жидком виде, что ускоряет процесс их укрупнения за счет слипания (коагуляции) и слияния (коалесценции) друг с другом, приводя к быстрому всплыванию в шлак.

Влияние некоторых факторов на линейную скорость всплывания включений ( $V$ , м/с) можно приближенно оценить по формуле Стокса:

$$V = \frac{2}{9} g \cdot r^2 \cdot \left[ \frac{\rho_{\text{мет}} - \rho_{\text{шв}}}{\eta} \right],$$

где  $g$  – скорение свободного падения,  $9,81 \text{ м/с}^2$ ;  
 $r$  – радиус включения, см;  
 $\rho$  – плотность металла и включения,  $\text{кг/м}^3$ ;  
 $\eta$  – вязкость жидкой стали, Па·с.

Однако даже полное удаление неметаллических включений из жидкой стали не обеспечивает получение чистой от включений стали в твердом состоянии, поскольку выделение включений происходит в процессе кристаллизации и при фазовых превращениях. Поэтому, для повышения качества стали, необходимо обеспечить такую форму, размеры и расположение включений, при которых их вредное влияние на свойства металла было бы минимальным. Минимальное отрицательное влияние на свойства металла оказывают мелкие включения, равномерно распределенные в объеме металла, особенно округлой (глобулярной) формы.

Получение мелких твердых включений, равномерно распределенных по объему металла, возможно введением в металл сильных раскислителей, образующих тугоплавкие включения, являющиеся центрами кристаллизации при затвердевании стали. Получения мелких включений глобулярной формы обеспечивается тогда, когда температура их плавления значительно ниже температуры кристаллизации металла и включения плохо смачиваются металлом (например, сульфиды и алюминаты кальция, образующиеся при раскислении металла кальцием). Воздействие на состав и форму неметаллических включений с целью минимизации их вредного влияния называют *модифицированием* (от лат. *modificare* – видоизменять, менять форму). Для модифицирования стали (неметаллических включений в стали) используются алюминий, титан, вольфрам, ШЗМ (кальций и др.) и РЗМ (лантан, церий, празеодим, неодим, иттрий и др.).

## 2 Легирование стали

*Легирование стали* заключается в введении в металл элементов (легирующих) в количествах, превышающих их расход на раскисление стали (связывание кислорода). Легирующие элементы – это полезные примеси стали, которые вводят в металл для получения требуемых физико-химических или механических свойств. Поэтому легирование является не обязательной операцией и применяется при выплавке специальных (легированных) марок сталей.

Легирующие элементы принято подразделять на обычные легирующие и микролегирующие элементы.

Обычные легирующие элементы – это элементы, которые вводят в металл в значительных количествах, более 0,100 %. Они в основном вызывают изменение кристаллической решетки железа, приводя к повышению прочностных и других свойств железа (матрицы). В качестве обычных легирующих элементов используют Cr, Ni, Mn, Si, V, Mo, W, Co, Ti, Al, Zr, Nb, Cu и др.

Легирование стали обычно проводят глубинным способом и совмещают с раскислением (особенно, если металл легируют марганцем, кремнием или алюминием). При этом, легирующие элементы, имеющие низкое химическое сродство к кислороду (никель, кобальт, молибден, медь) можно вводить в металл в начале плавки вместе с шихтой.

Легирующие примеси вводят в металл в чистом виде (бруски чистой меди, чистого алюминия, никеля и др.), в виде сплавов (ферросилиций, ферромарганец, ферроалюминий и др.), или сырых материалов (конвертерный ванадиевый шлак, молибденовый концентрат, хромовая или марганцевая руда и др.). Операцию легирования при использовании сырых материалов называют прямым легированием, при котором кроме основного материала используют сильные восстановители (углерод, алюминий, кальций и т. п.), обеспечивающие восстановление полезных компонентов.

Если остаточная концентрация легирующего элемента в стали (кроме марганца и кремния) составляет менее 0,1 %, то такое легирование принято называть *микролегированием*. Влияние микролегирования на свойства стали проявляется в воздействии на процессы, протекающие в твердой фазе (фазовый состав, размер зерна и др.). Если малые добавки химических элементов (и соединений) в жидкий металл оказывают воздействие на процесс кристаллизации и структуру стали через изменение состава и формы неметаллических включений, то такую технологическую операцию называют *модифицированием*. Зачастую микролегирующие добавки оказывают комплексное воздействие, как на твердофазные процессы, так и на процесс кристаллизации, поэтому микролегирование и модифицирование часто путают, хотя механизм их влияния на структуру стали различный.

В качестве микролегирующих и модифицирующих элементов используют щелочноземельные металлы (ЩЗМ – Ca, Mg), редкоземельные металлы (РЗМ – La, Ce и др.), Nb, Ti, Zr, Al, B, V и др. Они оказывают модифицирующее действие благодаря высокой химической активности, то есть способности образовать прочные химические соединения с некоторыми компонентами стали (железо, сера, кислород, азот

и др.). Эти соединения позволяют обеспечить желаемое кристаллическое строение стали и повлиять на природу (форму, размеры и т. д.) неметаллических включений.

### **3 Продувка металла инертными газами**

Продувка металла в ковше инертными газами (аргоном, и реже, азотом) является обязательным элементом современной технологии ковшевой обработки стали и позволяет решать следующие задачи:

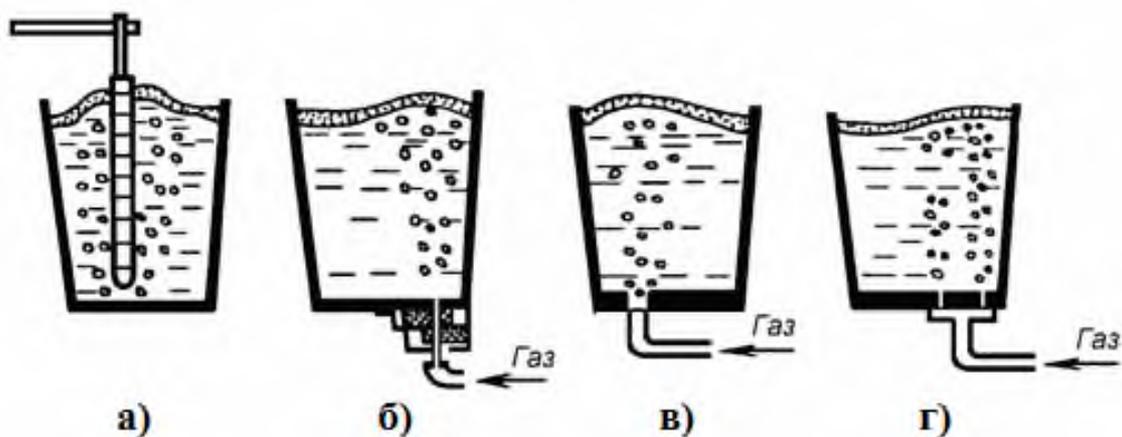
- усреднение химического состава и температуры металла;
- корректировка температуры металла (охлаждение);
- ускорение расплавления и равномерное распределения в объеме ковша легирующих и раскислителей;
- удаление неметаллических включений, образующихся при глубинном раскислении;
- дегазация (снижение концентрации водорода и азота) металла;
- ускорение процесса углеродного раскисления и обеспечение глубокого обезуглероживания металла при аргоно-кислородном рафинировании;
- интенсификация процессов вакуумирования и десульфурации металла за счет лучшего перемешивания.

В зависимости от решаемых задач при использовании инертного газа выбирают тип и конструкцию продувочного устройства, режим продувки и величину расхода инертного газа.

Наиболее простыми вариантами подачи инертного газа (без изменения конструкции футеровки ковша) является использование устройств типа футерованной фурмы («ложного» стопора), погружаемых в металл на 250-300 мм выше уровня днища ковша или подача газа через кислородную трубку, установленную в шиберном затворе сталковша (рисунок 30). Однако эти способы имеют ограниченную эффективность, поскольку не обеспечивают формирование мелких пузырей газа (менее 5 мм) и их равномерное распределение по объему металла. Специальные продувочные фурмы, оборудованные устройствами для дробления струи аргона на мелкие пузыри, хотя и повышают эффективность обработки, но не охватывают весь объем металла в ковше. Кроме того, стойкость футеровки фурм обычно не превышает одной продувки, что повышает эксплуатационные затраты. Поэтому в современном сталеплавильном производстве предпочитают применять более сложные, но и более эффективные способы подачи аргона в ковш (рисунок 30):

- через пористые пробки (блоки), устанавливаемые в днище ковша;
- через пористые швы в днище ковша.

Эти варианты обеспечивают более равномерное распределение пузырьков аргона в объеме металла и возможность регулирования расхода газа в широком диапазоне при сохранении размеров пузырьков газа на оптимальном уровне – менее 5 мм. Стойкость пористых огнеупорных блоков (из муллитового, корундового, магнезитового или цирконо-силикатного огнеупорного материала) достигает 3-5 плавов (продувок), а днище из обычных огнеупоров с пористыми швами служит всю кампанию ковша и заменяется только при ремонте футеровки.



а – через погружаемую фурму; б – через шиберный затвор;  
в – через пористый блок; г – через пористые швы в днище

Рисунок 30 – Способы продувки металла в ковше

Кроме способа подвода инертного газа, на эффективность его использования влияет расход, определяемый продолжительностью и интенсивностью продувки.

Ускорение расплавления и равномерное распределение легирующих и раскислителей, выравнивание температуры и химического состава металла в объеме ковша обеспечивается за счет интенсивного перемешивания металла при расходе инертного газа до  $0,5 \text{ м}^3/\text{мин}$  и продолжительности продувки 5-15 мин. При этом, для усреднения металла по составу и температуре достаточна продувка в течении 2-3 минут с расходом газа до  $0,2 \text{ м}^3/\text{мин}$ .

Удаление из металла неметаллических включений (оксидные продукты раскисления) обеспечивается за счет ускорения доставки их на поверхность раздела металл-шлак и существенного увеличения этой поверхности в результате перемешивания. Эффективное рафинирование стали от неметаллических включений происходит при расходе инертного газа  $0,5-1,0 \text{ м}^3/\text{т}$  при обязательном присутствии на поверхности металла в ковше жидкоподвижного восстановительного покровного шлака.

Дегазация металла при продувке его в ковше аргоном возможна за счет перехода газов из раствора (десорбции) в газовые пузырьки аргона (парциальное давление водорода и азота в которых равно нулю), и всплывания вместе с ними из металла. Для этого необходимо в процессе длительной продувки (20-30 мин) получить мелкие пузырьки аргона и равномерно рассредоточить их в объеме металла, то есть осуществлять длительную обработку с малой интенсивностью продувки при расходе аргона  $2-3 \text{ м}^3$  на 1 т стали. Однако даже при такой обработке не удастся понизить содержание водорода ниже 3 ppm, а содержание азота практически не снижается.

При проведении глубокого обезуглероживания металла продувкой аргоно-кислородной смесью (аргоно-кислородное рафинирование) расход аргона может достигать  $5-10 \text{ м}^3/\text{т}$  при длительности обработки до 30 мин.

Продувку инертным газом применяют также при вакуумировании и десульфурации металла. Эффективность этих операций повышается в результате интенсификации перемешивания металла, а также увеличения поверхности контакта металла со шлаком (для десульфурации).

Стали, не содержащие нитридообразующих элементов (хром, титана, ванадия и др.) допускается продувать азотом, действие которого на металл аналогично аргону. Практика показала, что Азотом можно, как и аргонном, усреднить температуру и состав стали в ковше, ускорить плавление и усвоение металлом легирующих и раскислителей. При этом, при температуре обрабатываемого металла до 1600 °С не происходит заметного растворения азота. Однако с повышением температуры металла и расхода азота вероятность его растворения в металле существенно повышается, что ограничивает его применение.

Таким образом, в зависимости от решаемых при продувке инертным газом задач, расход газа может изменяться от 0,1 до 10 м<sup>3</sup>/т стали (обычно 0,3-2,0 м<sup>3</sup>/т) при давлении 0,2-0,5 МПа. Охлаждающее действие инертного газа (аргона и азота) определяется теплоемкостью и расходом газа, а также конструкцией и вместимостью сталеразливочного ковша. При обычной технологии продувки с расходом газа до 2-3 м<sup>3</sup>/т охлаждающий эффект составляет 1,5-2,5 °С/мин (без продувки скорость охлаждения 0,5-1,0 °С/мин). Поэтому при продувке в течение 10-15 минут температура металла снижается на 20-30 °С, что необходимо учитывать в технологии производства стали. Охлаждение металла при этом вызвано расходом тепла на нагрев инертного газа и интенсификацией теплового излучения от металла и шлака при активном перемешивании.

## **4 Вакуумная обработка стали**

### **4.1 Сущность вакуумной обработки стали**

Снижение давления над расплавом, являющееся сущностью вакуумной обработки металла, облегчает протекание реакций и процессов с участием газовой фазы:

– окисление углерода по реакциям с участием растворенного в металле кислорода  $[C] + [O] = \{CO\}$  или кислорода, находящегося в виде оксидных включений  $(MeO) + [C] = [Me] + \{CO\}$ ;

– реакции выделения растворенных в металле водорода  $2[H] \leftrightarrow \{H_2\}$  и азота  $2[N] \leftrightarrow \{N_2\}$ ;

– реакции парообразования цветных металлов (свинца, сурьмы, олова, цинка и др.).

Степени развития указанных процессов зависит от глубины вакуума, длительности обработки и площади поверхности раздела «металл-газ», определяемой интенсивностью перемешивания металла.

Вакуумирование стали позволяет решать следующие задачи:

– удаление кислорода и оксидных неметаллических включений (вакуумно-углеродное раскисление) в результате смещения равновесия реакций с участием углерода и кислорода ( $[C] + [O] = \{CO\}$ ,  $(MeO) + [C] = [Me] + \{CO\}$ ) вправо. Степень удаления кислорода и оксидных включений определяется глубиной вакуума и длительностью обработки. При вакуумировании в промышленных условиях возможно снижение концентрации растворенного кислорода до пределов растворимости в твердом металле, а также полное разложение таких включений, как MnO или  $Cr_2O_3$ ;

– глубокое обезуглероживание металла (вакуум-кислородное обезуглероживание) в случаях, когда необходимо получение остаточного содержания углерода на уровне менее 0,02 %;

– удаление из металла водорода благодаря смещению вправо равновесия реакций  $2[H] \leftrightarrow \{H_2\}$ . Кроме глубины вакуума и продолжительности обработки, удалению водорода способствует увеличение площади поверхности раздела «металл-газ» в результате перемешивания металла при продувке инертным газом или всплывания пузырьков CO при углеродном раскислении. При благоприятных условиях (вакуум до 50 Па) степень удаления водорода достигает 80 % (и более), а содержание водорода снижается до 1-2 ppm, при котором исключается образование внутренних трещин (флокенов) в твердой стали;

– удаление из металла азота в результате активизации реакции  $2[N] \leftrightarrow \{N_2\}$ . Однако из-за низкой подвижности (скорости диффузии) азота в жидком металле степень удаления азота при вакуумировании не превышает 15-30 %. Удалению азота препятствует также присутствие в металле сильных нитридообразующих элементов (хром, ниобий, ванадий, титан и др.), а также поверхностно-активных примесей (кислород, сера и др.), вытесняющих азот с поверхности раздела «металл-газ» в объем жидкого металла. Поэтому для удаления азота целесообразно проводить обработку раскисленного металла с минимальным содержанием серы и при активном перемешивании расплава инертным газом (аргоном);

– всплывание и удаление неметаллических включений в результате интенсивного перемешивания металла пузырями, выделяющихся при вакуумировании газов;

– выравнивание химического состава и температуры металла в результате перемешивания расплава при всплывании газообразных продуктов раскисления.

Таким образом, при вакуумной обработке снижается содержание растворенных в металле кислорода, водорода, оксидных неметаллических включений, металл становится более однородным по составу и температуре, а также появляется возможность глубокого обезуглероживания.

## 4.2 Способы вакуумной обработки стали

В настоящее время в промышленных условиях применяют следующие основные способы вакуумной обработки стали (рисунок 31):

– вакуумирование металла в ковше, помещенном в вакуумную камеру;

– вакуумирование металла отдельными частями (порциями) – порционное и циркуляционное вакуумирование;

– вакуумирование струи металла при технологических переливах (при переливе из ковша в ковш, при разливке в изложницы, на выпуске из сталеплавильного агрегата, при переливе из сталеразливочного ковша в промежуточный ковш МНЛЗ и др.);

– вакуум-кислородное обезуглероживание металла, при котором металл, находящийся под действием вакуума, продувают кислородом.

Наиболее простым вариантом вакуумирования является обработка металла в ковше, помещенном в вакуумную камеру (рисунок 31, а), в которой создается разрежение, способствующее удалению газов из расплава. В промышленных масштабах этот вариант вакуумирования был впервые опробован в 1953 году на Енакиевском металлургическом заводе. Поскольку действие вакуума на жидкую сталь с плотностью  $\sim 7 \text{ т/м}^3$  распространяется на глубину не более 1,43 м, то при вакуумировании без принудительного перемешивания нижние слои металла дегазации не подвергаются. Поэтому эффективность этого способа обеспечивается только при перемешивании металла в ковше при помощи инертного газа (или электромагнитного поля), который подается через пористую пробку (расход 0,02-0,06  $\text{м}^3/\text{т}$ ), установленную в днище ковша. Длительность вакуумирования при этом составляет обычно 25-30 мин (при общей длительности обработки до 50 мин). Недостатком этого варианта обработки является необходимость поддерживать уровень металла в ковше на  $\sim 1 \text{ м}$  ниже уровня его верха («свободный борт») для предупреждения выбросов металла при кипении, что ограничивает массу обрабатываемого металла. Для решения проблемы свободного борта используют надставки различных конструкций.

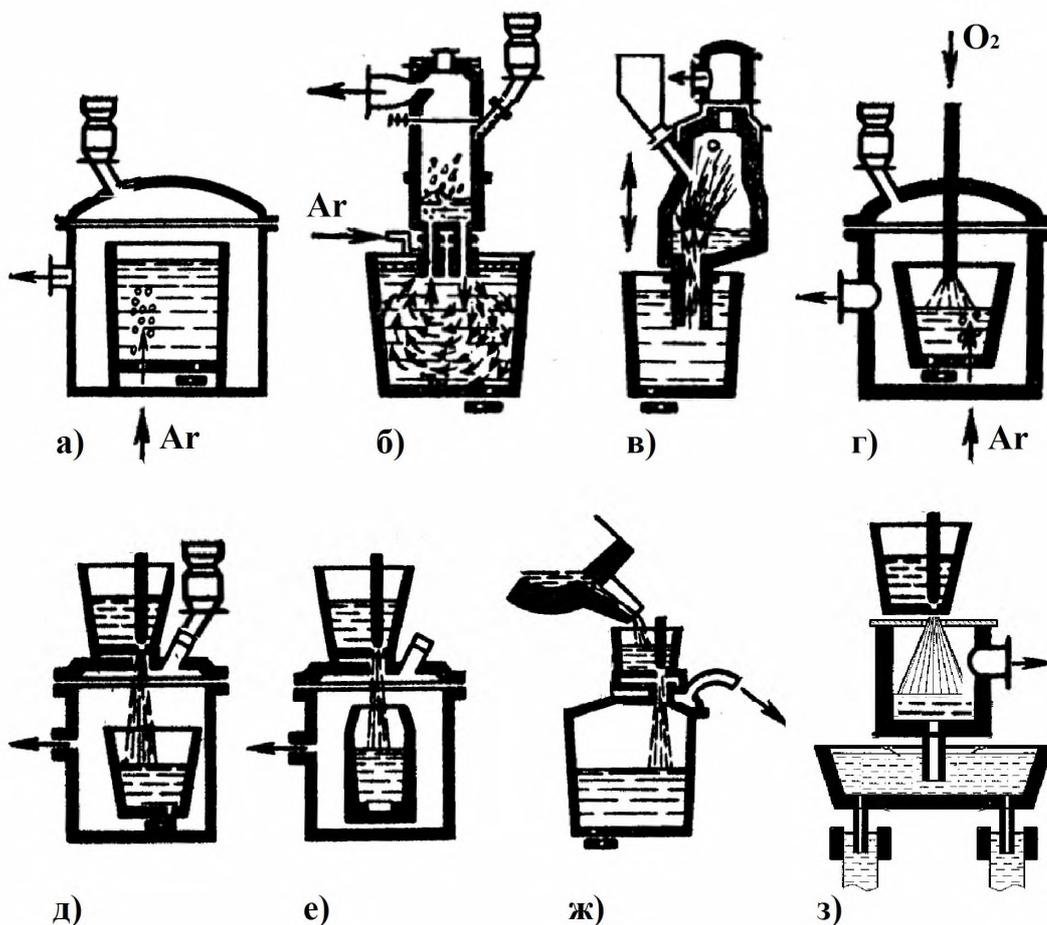


Рисунок 31 – Основные способы вакуумной обработки стали (обозначения в тексте)

Для вакуумной обработки больших масс металла используют способы порционного (DH-процесс) и циркуляционного (RH-процесс) вакуумирования, разработанные в Германии в 1956 и 1959 годах, соответственно. При циркуляционном вакуумировании (рисунок 31, б) два патрубка вакуумной камеры опускают в металл. При создании разрежения жидкая сталь поднимается в вакуумную камеру на опре-

деленную высоту (не более 1,4 м от уровня металла в ковше). Циркуляция металла между ковшом и вакуумной камерой обеспечивается благодаря подаче в подъемный патрубок аргона (через пористую огнеупорную вставку с расходом 0,5-1,5 м<sup>3</sup>/мин), разрыхляющего металл, в результате чего снижается плотность металла в патрубке, что вызывает всасывание в вакуумную камеру дополнительного количества металла. При этом, вследствие увеличения уровня металла в вакуумной камере, происходит вытеснение более плотного металла, который вытекает по сливному патрубку, а поступающая по подъемному патрубку газо-металлическая смесь (с пониженной плотностью) подвергается вакуумированию (дегазации). Скорость циркуляции металла зависит от разрежения в вакуумной камере, диаметра всасывающего патрубка и расхода аргона. Обычно эти параметры выбирают так, чтобы через вакуумную камеру можно было пропустить весь металл один раз за 3-5 мин. Поскольку для эффективного вакуумирования необходимо 4-5 кратная обработка металла (коэффициент циркуляции), то общая продолжительность вакуумирования составляет 15-25 мин.

При порционном вакуумировании (рисунок 31, в) металл под воздействием разрежения засасывается в вакуумную камеру порциями через футерованный патрубок, нижний конец которого постоянно находится в металле. Параметры камеры рассчитывают так, чтобы обеспечивать засасывание в один прием 10-12 % металла от общей массы его в ковше. После выдержки металла в камере под вакуумом, производят слив порции металла обратно в ковш, для чего или осуществляют подъем вакуумной камеры или опускают вниз ковш (при вместимости менее 100 т). Один цикл обработки (включая всасывание и слив металла) обычно продолжается 15-30 с, поэтому при 4-5 кратной обработке металла общая продолжительность вакуумирования не превышает 25 мин.

Недостатками порционного и циркуляционного вакуумирования являются сложность оборудования и низкая стойкость патрубков (до 100 плавов). Однако высокая эффективности и стабильность показателей, обеспечивают широкое распространение этих способов.

Наиболее благоприятные условия для рафинирования в вакууме складываются при обработке струи металла. Это объясняется тем, что струя жидкого металла, попадая в вакуум, разбрызгивается, вследствие чего многократно увеличивается поверхность контакта «металл-разреженная атмосфера» и создаются очень благоприятные условия для дегазации. Струйное вакуумирование осуществляется в процессе перелива или разливки металла по следующим вариантам:

- при переливе из ковша в ковш (рисунок 31, д);
- при разливке в изложницу (рисунок 31, е);
- на выпуске из сталеплавильного агрегата (рисунок 31, ж);
- при непрерывной разливке стали в процессе перелива из стальной ковша в промежуточный ковш машины непрерывного литья заготовок (рисунок 31, з).

Вакуумирование струи металла обеспечивает эффективное рафинирование стали, но связано со значительными технологическими и организационными затруднениями (несколько промежуточных емкостей) и большими потерями тепла (дополнительное снижение температуры от 15-20 °С при разливке в изложницы до 50-70 °С и более при переливах). Поэтому струйное вакуумирование применяется в промыш-

ленных масштабах только при отливке в изложницы крупных слитков для поковок (рисунок 31, е), что исключает повторное поглощение газов из атмосферы и образование флокенов.

Перспективным является организация одновременной дегазации металла и защиты от вторичного окисления (при минимальных потерях температуры 15-20 °С) при вакуумировании струи металла в процессе непрерывной разливки стали (рисунок 31, з), когда рафинирование струи проводится в проточной камере, которая размещена между сталеразливочным и промежуточным ковшами. Основным недостатком этого способа вакуумирования является необходимость увеличения расстояния между сталеразливочным и промежуточным ковшами, что невозможно в действующих цехах.

При других способах вакуумирования (в ковше) необходимо учитывать возможное повторное поглощение газов из атмосферы, для предотвращения которого поверхность металла в ковше защищают покровным слоем шлака, а разливку ведут «закрытой» струей или в среде инертного газа.

Общим недостатком различных способов вакуумирования стали является значительные потери температуры металла, которые, в зависимости от принятой технологии вакуумирования, могут изменяться от 20 до 100 °С, что необходимо учитывать при разработке технологии выплавки стали.

Кроме этого, при выборе варианта вакуумирования необходимо учитывать их технологические возможности по дегазации металла. Ориентировочные пределы удаления водорода различными способами вакуумирования составляют:

- при вакуумировании в ковше – 1,5-3,5 ppm (1,5-3,0 ppm для нераскисленного металла и 2,0-3,5 ppm для глубоко раскисленного металла);
- при порционном и циркуляционном вакуумировании – 1,0-2,5 ppm (1,0-2,0 ppm для нераскисленного металла и 1,5-2,5 ppm для раскисленного металла);
- при струйном вакуумировании – 0,5-2,0 ppm (0,5-1,5 ppm для нераскисленного металла и 1,0-2,0 ppm для раскисленного металла).

Таким образом, лучшие результаты достигаются при вакуумировании нераскисленного металла, при котором обеспечивается более интенсивное перемешивание. При этом, место вакуумирования в общей технологической цепи ковшевой обработки определяется в зависимости от решаемых задач:

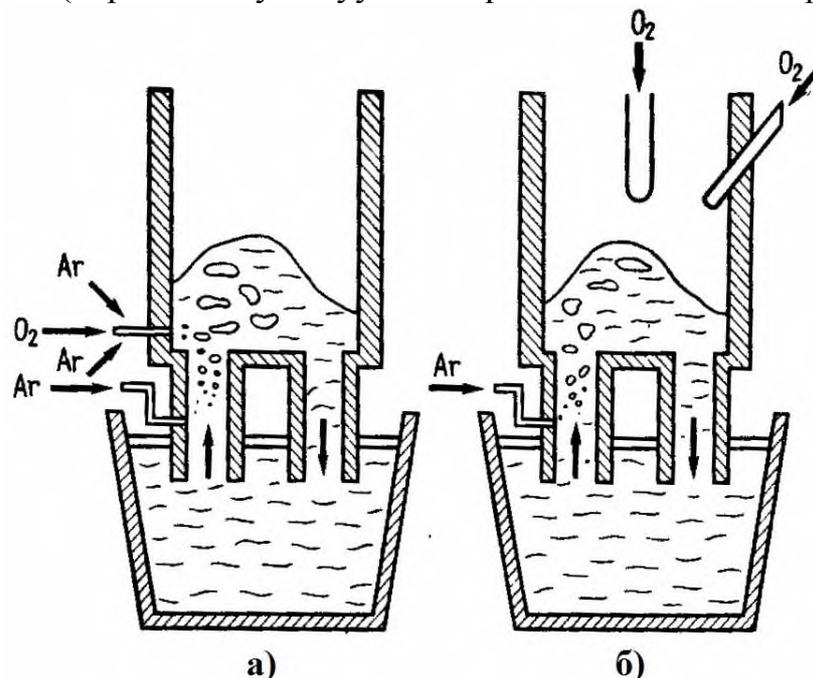
- вакуумирование нераскисленной стали (кроме удаления водорода) обеспечивает снижение концентрации кислорода до 0,002-0,003 % в результате вакуумно-углеродного раскисления. В результате, при последующем глубинном раскислении металла образование первичных эндогенных включений, особенно силикатных, минимизируется. Поэтому проведение вакуумирования до раскисления рекомендуется при производстве стали с минимальным содержанием крупных оксидных включений. Однако такая технология не гарантирует получение низкого содержания газов (водород и азот) в готовой продукции, поскольку на следующих стадиях ковшевой обработки (раскисление-легирование, десульфурация, перемешивание и нагрев) возможно насыщение металла газами;

- вакуумирование раскисленного металла проводят, в первую очередь, для удаления водорода и азота, а также удаления первичных неметаллических включений (после раскисления). Эффективность дегазации при этом существенно повыша-

ется с уменьшением содержания в стали поверхностно-активных элементов - кислорода и серы, поэтому вакуумирование с целью дегазации проводят на конечной стадии ковшевой обработки (после глубокого раскисления и десульфурации).

Отдельное место в технологии вакуумирования занимает вакуум-кислородное обезуглероживание металла (за рубежом – VOD-процесс – от англ. Vacuum, Oxygen, Decarburisation — вакуум, кислород, обезуглероживание), при котором нераскисленный металл, находящийся под действием вакуума, продувают кислородом (рисунок 31, г). Это создает благоприятные условия для протекания реакции обезуглероживания  $[C] + [O] = \{CO\}$  и обеспечивает глубокое обезуглероживание расплава (до  $[C] = 0,002-0,005 \%$ ) с одновременным удалением водорода. Такая обработка также позволяет предотвратить окисление легкоокисляющихся элементов (хром, ванадий и др.), содержащихся в металле (при переделе легированных чугунов и лома), поскольку в условиях разрежения восстановительная способность углерода существенно повышается.

Недостатком вакуум-кислородного обезуглероживания в ковше (рисунок 31, г) является необходимость иметь величину свободного борта не менее 0,8-1,0 м во избежание перелива металла и шлака через борт ковша при интенсивном кипении металла (протекании реакции  $[C] + [O] = \{CO\}$ ). Эта проблема решается при проведении вакуум-кислородного обезуглероживания в установках циркуляционного вакуумирования (рисунок 32). При этом, кислород вводят в металл непосредственно в камере циркуляции (через стенку вакуум-камеры или с помощью фурмы).



а – через стенку вакуум-камеры – RH-O-процесс (O – от англ., oxygen – кислород);  
 б – через фурму - RH-OB процесс (OB – от англ., oxygen blowing – продувка кислородом)

Рисунок 32 – Схемы подачи кислорода на установке циркуляционного вакуумирования

Таким образом, для эффективного рафинирования металла вакуумом необходимо создавать следующие условия:

- минимальное остаточное давление в вакуумной камере (50 Па и менее), с понижением которого сокращается длительность обработки;
- перегрев металла, достаточный для компенсации тепловых потерь при вакуумировании (в зависимости от варианта вакуумирования от 20 до 100 °С);
- интенсивное перемешивание расплава в процессе обработки;
- исключение попадания в вакуумную установку окисленного печного шлака, оксиды железа которого в первую очередь вступают во взаимодействие с углеродом металла (кроме вакуум-кислородного обезуглероживания);
- футеровка сталеразливочных ковшей из основных или высокоглиноземистых огнеупоров, устойчивых к восстановительному воздействию углерода.

## **5 Обработка в ковше синтетическими шлаками и шлакообразующими смесями**

Обработка металла шлаком способствует развитию процессов рафинирования металла от таких примесей как сера, фосфор и кислород. Эффективность рафинирования при такой обработке определяется физическими характеристиками и составом шлака, длительностью взаимодействия с металлом и площадью реакционной поверхности «металл-шлак».

Состав шлака (шлакообразующей смеси) подбирается в зависимости от решаемой в процессе рафинирования задачи:

- удаление серы и раскисление стали обеспечивается высокоосновным восстановительным шлаком;
- для дефосфорации металла необходимы известково-железистые шлаки с высокой основностью и окисленностью;
- удаление кислорода и оксидных неметаллических включений из основной стали обеспечивается при обработке металла кислыми шлаками (для кислой стали необходим основной шлак).

На практике широкое распространение получил вариант обработки металла высокоосновными восстановительными шлаками, обеспечивающими рафинирование металла от серы и кислорода, а также поглощение неметаллических включений. Такие шлаки, полученные не в сталеплавильном агрегате, а в специальной шлакоплавильной печи или непосредственно в сталеразливочном ковше из смеси шлакообразующих материалов, принято называть синтетическими (от англ. *synthetic* – искусственный) шлаками.

Реализация термодинамических возможностей шлака зависит от его физического состояния и условий взаимодействия с металлом, которые определяются способом наведения шлака. На практике применяется два способа обработки металла в ковше шлаками:

- жидким синтетическим шлаком, заливаемым в сталеразливочный ковш перед выпуском плавки;

– твердыми синтетическими шлакообразующими смесями, загружаемыми в ковш перед выпуском, в процессе которого происходит формирование жидкого шлака.

При использовании жидкого синтетического шлака, заливаемого в ковш перед выпуском, падающая струя металла хорошо перемешивает металл со шлаком, образуя шлако-металлическую эмульсию, в результате чего значительно увеличивается поверхность контакта «шлак-металл» и скорость протекания процессов рафинирования металла шлаком. В результате за время выпуска (5-10 мин) при расходе основного восстановительного шлака 30-50 кг/т обеспечивается удаление серы на 50-70 %. Процесс обработки сопровождается снижением окисленности металла (в 1,5-2,0 раза) и содержания в нем оксидных включений (в 2 и более раза), смачиваемых синтетическим шлаком (или взаимодействующих с его компонентами).

Состав жидких синтетических шлаков должен обеспечивать высокую сульфидную емкость (высокая активность CaO) при минимальной окисленности, температуре плавления (до 1400 °С) и вязкости. Таким требованиям удовлетворяют известково-глиноземистые шлаки следующего состава, % масс.: 50-55 CaO, 37-43 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, <5 SiO<sub>2</sub>, < 5 MgO, < 1,0 FeO. При отсутствии качественного глинозема с низким содержанием SiO<sub>2</sub> в состав шлака вводят магнезию (до 10 %), образующую силикаты магнезия и уменьшающую вредное воздействие кремнезема, снижающего активность CaO. При этом эффективная десульфурации обеспечивается при использовании известково-шамотных шлаков следующего состава, % масс.: 48-56 CaO, 8-10 MgO, 18-22 SiO<sub>2</sub>, 12-16 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5-1,0 CaF<sub>2</sub>, < 1,0 FeO.

Несмотря на высокую эффективность и небольшую продолжительность, обработка металла жидким синтетическим шлаком связана с рядом ограничений:

- необходим специализированный агрегат для выплавки шлака;
- необходимо исключить попадание в ковш печного шлака, снижающего рафинирующую способность синтетического шлака;
- невозможна глубокая десульфурация (достижение содержания серы менее 0,005 %) из-за насыщения шлака серой.

Более простым вариантом обработки металла в ковше синтетическим шлаком является использование легкоплавких твердых шлаковых смесей (ТШС), подаваемых на дно ковша перед выпуском, или во время выпуска на струю металла. В состав шлакообразующих смесей обычно входит известь (70-90 %) и плавиковый шпат (10-30 %). При этом жидкий синтетический шлак образуется в ковше за счет тепла сливаемого металла. Обработка металла такой смесью с расходом 3-6 кг/т совместно с вводом раскислителей, обеспечивает удаление серы на 30-50 % при одновременном раскислении металла. Ограниченная эффективность десульфурации объясняется тем, что гомогенный жидкоподвижный шлак получается при наполнении второй половины ковша, когда мощность перемешивания стали и шлака падающей в ковш струей металла значительно уменьшается. Поэтому после выпуска плавки необходимо проводить дополнительное перемешивание шлака и металла продувкой в ковше аргоном. Недостатком этого варианта обработки также является снижение температуры металла на 10-15 °С. Однако благодаря простоте и отсутствию серьезных организационных трудностей такой способ внепечного рафинирования нашел широкое применение в сталеплавильных цехах.

## **6 Вдувание в металл порошкообразных материалов**

При вдувании порошкообразного материала в металл обеспечиваются наиболее благоприятные кинетические условия для взаимодействия вдуваемого вещества с расплавом за счет значительного увеличения поверхности контакта «металл-реагент» и времени пребывания реагента в расплаве. Порошковые материалы вводятся в металл через специальную погружную фурму в струе газа-носителя. Меняя состав вдуваемых порошков и тип газа-носителя, можно добиваться решения различных задач. В зависимости от решаемой задачи газом-носителем может быть окислительный газ (кислород, воздух); нейтральный газ (аргон, азот); восстановительный газ (природный газ). Вдуваемыми веществами могут быть порошки шлакообразующих материалов (известь, плавиковый шпат); твердых окислителей (железная руда); металлов и их сплавов (алюминий, кремний, кальций, магний и их сплавы и т.д.); науглероживателей (графит, кокс, уголь и др.). Таким образом, в зависимости от состава порошкообразных материалов, в результате их вдувания в металл обеспечивается решение следующих задач:

- десульфурация стали;
- раскисление и микролегирование стали;
- науглероживание металла;
- дефосфорация металла.

### **6.1 Десульфурация металла при продувке порошками**

В качестве транспортирующего газа для вдувания порошкообразных материалов при десульфурации обычно используют аргон. При этом применяется два варианта составов порошкообразных материалов:

1) вдуванием в металл порошка извести или порошков извести (75-80 %) и плавикового шпата (20-25 %);

2) вдуванием в металл порошка кальцийсодержащих сплавов (силикокальций, карбид кальция и т.д.) или смеси порошков кальцийсодержащего сплава и магния.

Общими условиями эффективной десульфурации стали при продувке порошкообразными материалами являются:

– наличие раскисленного основного шлака на поверхности металла в ковше, ассимилирующего всплывающие из металла частицы шлака и исключаящего возможность поступления кислорода в металл из атмосферы;

– проведение обработки металла после его глубокого раскисления;

– хорошее перемешивание металла и шлака в процессе вдувания порошка и после него в течение 10-15 мин;

– проведение обработки в ковше с основной футеровкой (магнезит, доломит), обладающей повышенной химической стойкостью к основному шлаку, а также использование футерованной крышки, снижающей поступление кислорода из атмосферы и тепловые потери.

Вдувание извести с плавиковым шпатом ведет к образованию в объеме металла мелких капель шлака с низкой температурой плавления (до 1200 °С) и высокой

сульфидной емкостью, что ускоряет протекание реакции десульфурации  $[\text{FeS}] + (\text{CaO}) = (\text{CaS}) + (\text{FeO})$ . Удаление серы при этом ускоряется благодаря большой удельной поверхности частиц извести с металлом, а также в результате перемешивания металла с поверхностным шлаком всплывающими пузырями транспортирующего газа. В зависимости от условий обработки и расхода реагентов (не более 10-15 кг/т) степень десульфурации может изменяться от 40 до 90 %, при глубине удаления серы до 0,003 %. Достоинством описанного способа десульфурации стали в ковше являются сравнительно невысокие затраты на его осуществление в связи с невысокой стоимостью применяемых шлакообразующих. Недостатками такой обработки, кроме снижения температуры металла (на 20-40 °С) является выделение летучих фтористых соединений, являющихся ядовитыми веществами.

При вдувании в жидкий металл порошкообразных сплавов кальция или магния, растворенная в железе сера, реагирует с кальцием и магнием по реакциям:  $\text{Ca} + [\text{S}] = (\text{CaS})$ ,  $\text{Mg} + [\text{S}] = (\text{MgS})$ . Образующиеся сульфиды имеют низкую плотность и поэтому всплывают на поверхность металла в ковше, где переходят в покровный шлак, чему способствуют всплывающие пузыри газа-носителя. Высокая скорость десульфурации при этом достигается благодаря следующим факторам:

- большое химическое сродство кальция и магния к сере (и кислороду);
- присутствие кальция и магния в металле в газообразном состоянии (температуры кипения магния и кальция составляют 1107 и 1483 °С, соответственно), что обеспечивает значительную поверхность взаимодействия всплывающих пузырей Ca и Mg с расплавом.

Указанные особенности поведения Ca и Mg ведут к повышенным потерям их в результате испарения и окисления (непосредственно на десульфурацию расходуется не более 50 % вводимых кальция и магния), для минимизации которых необходимо вводить реагенты в глубоко раскисленный металл на максимально возможную глубину. При этом, несомненными преимуществами данного способа являются высокая скорость удаления серы из металла и степень десульфурации (более 90 %) с возможностью получения остаточной концентрации серы до 0,0005 %. Кроме того, сульфиды кальция, частично остающиеся в металле, благодаря высокой температуре плавления и плохой смачиваемости металлом, присутствуют в стали в виде глобулярных включений, равномерно распределенных по объему металла, что существенно снижает вредное влияние серы. При обработке металла сплавами кальция также меняется преобладающий тип оксидных включений в готовой стали, раскисленной алюминием: хрупкие остроугольные включения на основе глинозема, заменяются на округлые алюминаты кальция (типа  $n\text{CaO} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в пластичной сульфидной оболочке из CaS. Такие включения не крошатся и не деформируются при прокатке, что приводит к заметному улучшению служебных свойств стали (снижается анизотропия механических характеристик, повышается ударная вязкость и пластичность).

Расход порошкообразных сплавов кальция или магния при их вдувании в металл обычно не превышает 1,5 кг/т (обычно 0,7-1,0 кг/т) при расходе аргона до 0,1 м<sup>3</sup>/(т·мин) и снижении температуры металла до 15-20 °С. Несмотря на достаточно низкий расход реагентов, затраты на внепечную обработку стали продувкой порошкообразными сплавами кальция из-за высокой их стоимости существенно выше,

чем при других способах внепечной десульфурации. В связи с этим целесообразно использовать порошки сплавов кальция только для очень глубокой десульфурации, а предварительную десульфурацию металла (до содержания серы 0,010 %) производить другими способами (продувкой порошками шлакообразующих, покровным шлаком и т.д.).

Для улучшения усвоения щелочноземельных металлов применяют их введения в металл в виде порошковой проволоки посредством трайб-аппарата (специальный аппарат, с помощью которого порошковую проволоку вводят в расплав металла). Порошковая проволока представляет собой стальную оболочку диаметром 8-16 мм, внутри которой находится спрессованный порошкообразный реагент. Процессы рафинирования, протекающие при такой обработке стали, по своей сути не отличаются от процессов, протекающих при вдувании порошка кальцийсодержащих сплавов.

## **6.2 Раскисление и микролегирование при продувке порошками**

Вследствие значительного увеличения поверхности контакта «металл-частица порошка» обеспечивается высокая скорость взаимодействия вдуваемого в виде порошка вещества с элементами расплава, что создает возможность эффективного раскисления металла различными раскислителями: кальцием, магнием, алюминием, сплавами редкоземельных металлов (РЗМ) и др. При этом могут быть обеспечены как высокая скорость раскисления при достаточно большой степени усвоения дорогих раскислителей, так и хорошее удаление продуктов раскисления, благодаря перемешиванию расплава пузырьками вдуваемого газа-носителя. В последнее время для раскисления стали в ковше сильными раскислителями чаще используют порошковую проволоку, применение которой проще организационно и технологически. Получаемые при этом результаты практически не отличаются от результатов раскисления продувкой порошками.

Для микролегирования, как и для легирования стали в ковше, могут применяться порошки тех легирующих, которые плохо и нестабильно усваиваются в ковше при введении куском: кальций, барий, титан, РЗМ, ниобий и др. Легирующие могут вводиться как в чистом виде, так и в виде соответствующих ферросплавов. Усвоение легирующих при введении порошками выше в 1,5 раза и намного стабильнее. Аналогичные результаты получают и при введении перечисленных выше легирующих порошковой проволокой.

## **6.3 Науглероживание металла при продувке порошками**

Вдувание углеродсодержащих порошков в металл, находящийся в сталеразливочном ковше, позволяет быстро и эффективно повышать содержание углерода в расплаве. Это не только облегчает получение требуемого содержания углерода в стали, но и обеспечивает раскисление металла. Так, при наличии установки по вдуванию углеродсодержащих порошков, металл из сталеплавильного агрегата можно выпускать с заведомо низким содержанием углерода, которое легко и стабильно повышается до нужных пределов в ковше продувкой углеродсодержащим порошком. Это существенно упрощает ведение плавки в сталеплавильном агрегате, а при про-

ведении науглероживания дополнительно способствует частичному удалению из металла растворенного кислорода по реакции  $C + [O] = \{CO\}$ , то есть в результате углеродного раскисления без образования оксидных неметаллических продуктов раскисления и загрязнения ими стали. В случае производства стали с повышенным (0,5 % и более) или высоким содержанием углерода (1,0 % и более) содержание растворенного кислорода в стали понижается до очень низких значений (0,003 % и менее), что позволяет уменьшить расход сильных раскислителей (Al, Ca). Необходимым условием эффективного применения углеродного раскисления металла является использование сильных раскислителей (Si, Al, Ca и др.) только после продувки углеродсодержащими порошками.

#### **6.4 Дефосфорация металла при продувке порошками**

Необходимость удаления фосфора при ковшевой обработке металла возникает при сталеплавильном переделе фосфористых чугунов (содержание фосфора более 0,3 %). В этом случае, при проведении плавки в одношлаковом режиме не удается обеспечить требуемое содержание фосфора в стали даже при повышенной основности шлака, особенно при высоком расходе чугуна. Повышение степени дефосфорации металла в сталеплавильном агрегате путем увеличения количества шлака, достигаемое многократным скачиванием и наведением нового шлака, сопряжено с удлинением плавки, ухудшением стойкости футеровки и снижением производительности.

Более рациональным вариантом решения такой проблемы может быть ковшевая дефосфорация металла путем вдувания в нераскисленный расплав в струе кислорода дефосфорирующей порошкообразной смеси на основе извести, железной руды и плавикового шпата. Формирующийся в результате продувки шлак, содержащий 40-60 % CaO, 15-30 % CaF<sub>2</sub> и 25-40 % FeO, обеспечивает глубокое удаление фосфора. Условиями высокой эффективности дефосфорации является обработка нераскисленного металла и минимизация количества шлака, попадающего в ковш из сталеплавильного агрегата. После окончания продувки дефосфорирующей смесью основной окислительный шлак из ковша скачивается и производятся необходимые технологические операции по доведению металла до заданного состава (раскисление, десульфурация, легирование, дегазация и др.).

### **7 Комплексная обработка стали в ковше**

Ковшевая обработка стали с последовательным использованием отдельных методов рафинирования (продувка инертным газом, обработка вакуумом, продувка порошками или обработка синтетическими шлаками) хотя и позволяет достичь требуемого качества металла, но имеет следующие недостатки:

- необходимость иметь большое количество специализированных агрегатов для реализации различных методов рафинирования, что усложняет технологическую схему производства и увеличивает капитальные затраты;
- большие тепловые потери на каждом этапе рафинирования, для компенсации которых необходимо перегревать металл в сталеплавильном агрегате.



А) по нижнему пределу их содержания в готовой стали;

– качественная отсечка печного шлака, попадание которого в сталеразливочный ковш усложняет наводку основного восстановительного шлака, повышает угар ферросплавов и оказывает разрушающее воздействие на футеровку ковша;

– обеспечение уровня «свободного борта» в ковше не менее 500 мм, что позволяет наводить шлак толщиной 100-150 мм и предотвращать выплескивание шлака при продувке инертным газом.

Таким образом, современные установки «ковш-печь» позволяют успешно провести доводку стали, используя все элементы ковшевой доводки, кроме вакуумирования. Внеагрегатное вакуумирование стали удобнее осуществлять на отдельных установках, однако существуют варианты агрегатов комплексной обработки стали с вакуумированием. Примером такого агрегата является установка циркуляционного вакуумирования, позволяющая выполнять следующие технологические операции:

– введение кислорода в вакуумную камеру с целью интенсификации обезуглероживания и дополнительного подогрева металла;

– подача в вакуум-камеру алюминия (в виде проволоки или гранул) с последующим его окислением для подогрева металла в процессе его обработки;

– подача в вакуум-камеру шлакообразующих материалов на основе извести и плавикового шпата.

Конструкции установок «ковш-печь» позволяют эффективно рафинировать металл в требуемых пределах. При этом функциональный набор технологических операций, обеспечивающих получение заданного качества металла, подбирается индивидуально с целью полного и эффективного использования возможностей установки комплексной обработки стали.

## **8 Контрольные вопросы для самопроверки**

- 1 Какие технологии ковшевой обработки стали используются для получения требуемого химического состава и свойств металла?
- 2 Какое влияние оказывает кислород на свойства стали? Какими способами осуществляется раскисление стали?
- 3 В чем сущность глубинного (осаждающего) раскисления стали? Какие элементы раскислители используют для проведения глубинного раскисления?
- 4 Требования к элементам-раскислителям. Особенности технологии глубинного раскисления стали, его показатели, достоинства и недостатки.
- 5 Сущность диффузионного способа раскисления стали. Условия диффузионного раскисления, достоинства и недостатки.
- 6 Вакуум-углеродное раскисление стали: сущность, показатели, достоинства и недостатки.
- 7 Источники водорода в стали и его влияние на свойства металла. Какие методы используют для удаления водорода из металла?
- 8 Источники азота в стали и его влияние на свойства металла. Какие методы используют для удаления азота из металла?

- 9 Неметаллические включения в стали: источники, виды, классификация, содержание в стали.
- 10 В чем проявляется влияние неметаллических включений на свойства стали?
- 11 При каких условиях обеспечивается удаление неметаллических включений из металла или уменьшение их вредного воздействия на свойства стали?
- 12 Что называют легированием и микролегированием стали? Элементы, применяемые для легирования и технология легирования металла. Чем отличаются процессы легирования, микролегирования и модифицирования?
- 13 Какое воздействие на металл оказывает продувка металла инертным газом, и какими способами она осуществляется? Параметры продувки: вид инертного газа, расход, интенсивность продувки, показатели.
- 14 Сущность вакуумной обработки стали и ее влияние на процессы, протекающие в металле в условиях разрежения.
- 15 Какие задачи решаются при обработке металла вакуумом, и какие результаты при этом достигаются?
- 16 Какие параметры вакуумирования влияют на его результаты? Какие способы вакуумной обработки стали применяются в промышленных масштабах?
- 17 Расскажите о конструктивных и технологических особенностях вакуумирования металла в ковше. Достоинства и недостатки ковшевого вакуумирования.
- 18 Порционное и циркуляционное вакуумирование: конструкция вакуумных камер, технология вакуумирования, достигаемые результаты, достоинства и недостатки.
- 19 Варианты организации струйного вакуумирования стали, их особенности, показатели и перспективы применения.
- 20 Каковы технологические возможности дегазации металла при вакуумировании различными способами. Какие факторы влияют на результаты дегазации при вакуумной обработке стали?
- 21 Сущность вакуум-кислородного обезуглероживания металла и технология его проведения.
- 22 Какие условия способствуют повышению эффективности рафинирования металла вакуумом?
- 23 Какие задачи решаются при обработке металла синтетическим шлаком или твердыми шлаковыми смесями?
- 24 Использование жидкого синтетического шлака для десульфурации металла: сущность воздействия, требования к шлаку, достигаемые результаты, достоинства и недостатки.
- 25 Десульфурация металла при использовании твердых шлаковых смесей: технология, состав смесей, достигаемые результаты.
- 26 Какие задачи решаются при вдувании в металл порошкообразных материалов?
- 27 Десульфурация металла при продувке порошками: составы порошков, технология вдувания, необходимые условия и достигаемые результаты.
- 28 Раскисление, микролегирование и науглероживание металла при продувке порошками.
- 29 Условия дефосфорации металла при продувке порошками.
- 30 Совмещение технологий ковшевой обработки стали: варианты комплексной обработки, условия эффективной обработки и достигаемые результаты.

## Библиографический список

1. Кудрин В.А. Теория и технология производства стали: Учебник для вузов. – М.: "Мир", ООО "Издательство АСТ", 2003. - 528 с.
2. Бигеев А.М., Бигеев В.А. Металлургия стали: Учебник для вузов. Изд. 3-е. – Магнитогорск: МГТУ, 2000. - 544 с.
3. Воскобойников В. Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия: Учебник для вузов. Изд. 6-е. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. - 768 с.
4. Металлургия стали: Учебник для вузов / Под ред. В. И. Явойского и Ю. В. Кряковского. – М.: Металлургия, 1983. - 584с.
5. Линчевский Б.В. Теория металлургических процессов: Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1995. - 346 с.
6. Поволоцкий Д.Я., Кудрин В.А., Вишкарев А.Ф. Внепечная обработка стали: Учебник для вузов. – М.: МИСИС, 1995. – 256 с.
7. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. Современная технология производства стали – М.: Теплотехник, 2007. - 528 с.

ШАПОВАЛОВ АЛЕКСЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

## ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ

Учебное пособие по дисциплинам

«Теория и технология производства стали»,

«Основы сталеплавильного производства»

Направление подготовки: 22.03.02 «Металлургия»

Квалификация (степень) выпускника: Бакалавр

Форма обучения: очная, заочная

Подписано в печать 18.11.2015г.		
Формат 60x90 $\frac{1}{16}$ Рег.№ 73	Печать цифровая Тираж 50 экз.	Уч.-изд.л. 11

ФГАОУ ВПО

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Новотроицкий филиал

462359, Оренбургская обл., г. Новотроицк, ул. Фрунзе, 8.

E-mail: [nfmisis@yandex.ru](mailto:nfmisis@yandex.ru)

Контактный тел. 8 (3537) 679729.