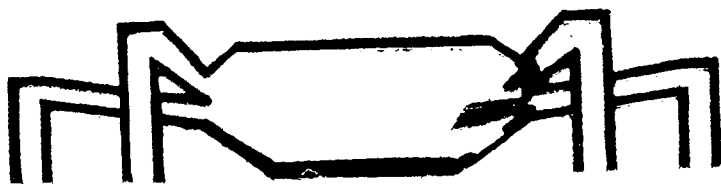
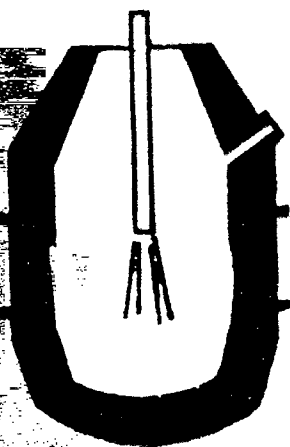


Г. Н. ОЙКС

# ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ



Г. Н. Ойкс

# ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ

(основы теории и технология)



Москва «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1974

УДК 669. 18

**Производство стали** (основы теории и технология). ОЙКС Г. Н. М., «Металлургия», 1974. 440 с.

В научно-популярной форме изложена теория и технология производства стали различными вариантами в конвертерах и мартеновских печах. Подробно излагаются вопросы раскисления, легирования и качества стали. Рассмотрены возможности улучшения конструкции мартеновских печей и процесса, а также пути совершенствования кислородно-конвертерного процесса.

Книга предназначена для сталеваров и мастеров сталеплавильных цехов. Она может быть полезна техническому персоналу металлургических заводов, а также студентам металлургических техникумов. Ил. 142. Табл. 54. Список лит.: 11 назв.

34

27868

74-19078

© Издательство «Металлургия». 1974.

О  $\frac{31005-097}{040(01)-74}$  40-74

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  | Стр. |
|--|------|
| Предисловие . . . . .  | 4    |
| <b>Глава I.</b> Железо, его спутники и скрытые примеси . . .   | 7    |
| <b>Глава II.</b> Использование законов физической химии в металлургии стали . . . . .                      | 21   |
| 1. Уравнения физико-химического равновесия в металлургии стали . . . . .                                   | 28   |
| 2. Поверхностные явления при производстве стали  | 40   |
| <b>Глава III.</b> Шлаки сталеплавильных процессов . . . . .  | 47   |
| <b>Глава IV.</b> Производство стали . . . . .  | 58   |
| <b>Глава V.</b> Бессемеровский процесс производства стали . .  | 62   |
| <b>Глава VI.</b> Томасовский процесс производства стали . . .  | 91   |
| <b>Глава VII.</b> Производство стали в конвертерах с боковым дутьем . . . . .                              | 125  |
| <b>Глава VIII.</b> Кислородно-конвертерный процесс . . . . .   | 129  |
| <b>Глава IX.</b> Передел высокофосфористого чугуна в кислородном конвертере . . . . .                      | 179  |
| <b>Глава X.</b> Контроль плавки, качество стали и основные показатели кислородно-конвертерной плавки . . . | 200  |
| <b>Глава XI.</b> Кислородно-конвертерный цех и организация работы в нем . . . . . : : : :                  | 214  |
| <b>Глава XII.</b> Мартеновское производство стали . . . . .  | 238  |
| <b>Глава XIII.</b> Сущность мартеновского процесса . . . . .   | 260  |
| <b>Глава XIV.</b> Варианты основного мартеновского процесса .  | 303  |
| <b>Глава XV.</b> Кислый мартеновский процесс . . . . .   | 350  |
| <b>Глава XVI.</b> Передел хромсодержащих шихт . . . . .  | 362  |
| <b>Глава XVII.</b> Модернизация мартеновского производства стали . . . . . : : : :                         | 373  |
| <b>Глава XVIII.</b> Раскисление стали и ее легирование . . . .   | 381  |
| 1. Различные способы раскисления . . . . .   | 381  |
| 2. Легирование стали специальными элементами   | 406  |
| <b>Глава XIX.</b> Происхождение газов в жидкой стали и изменение их содержания во время плавки и разлива   | 415  |

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Директивами XXIV съезда КПСС предусмотрено дальнейшее увеличение производства стали в СССР и повышение ее качества. Для выполнения этого задания предусматривают в первую очередь дальнейшее строительство кислородно-конвертерных цехов, так как только в этом случае может быть обеспечено быстрое наращивание производственных мощностей.

Наряду с введением в эксплуатацию кислородных конвертеров садкой 130, 250, 400 т с подачей кислорода сверху широко обсуждают использование других вариантов и совершенствование кислородно-конвертерного процесса в направлении повышения его производительности и возможности увеличения доли скрапа в шихте. Из практики известно, что при добавке в шихту карбида кремния или карбида кальция, как и при предварительном подогреве стального лома в конвертере горелками, можно увеличить долю лома в шихте до 35% и более.

Наметившаяся тенденция к повышению интенсивности продувки металла в конвертерах вынуждает еще более повысить требования к стандартизации состава чугуна, размерам и плотности стального лома и качеству извести по содержанию СаО и пористости. Известны случаи, когда загруженные в конвертор отходы прокатного производства оставались нерастворенными в расплаве к концу плавки, а вследствие низкого качества извести не удавалось закончить плавку под шлаками желаемой основности.

Несмотря на то что к концу текущей пятилетки количество выплавляемой кислородно-конвертерной стали в нашей стране заметно увеличится, все же доля мартеповской стали в общем балансе производства в ближайшие два десятилетия останется значительной. Поэтому продолжают работы, направленные на интенсификацию мартеновского процесса. Появившаяся в нашей стране возможность перевода печей на отопление природным газом позволяет улучшить конструкцию печи, увеличить площадь пода, заменить головки сложной системы с большим сопротивлением на одноканальные головки облегченного типа, легко доступные для ремонта и с малым

сопротивлением движению продуктов сгорания топлива.

Интенсификацией плавки путем продувки ванны кислородом можно почти в два раза увеличить производительность печи; использованием методики вдувания пылевидных материалов и карбюризаторов значительно расширить возможности корректировки состава шлака и металла по содержанию углерода; обработка синтетическими шлаками и продувка металла аргоном, а также вакуумирование жидкой стали расширили возможности дегазации, десульфурации стали и очистки ее от неметаллических включений; современные способы раскисления стали экзотермическими ферросплавами или офлюсованными ферросплавными брикетами позволяют значительно экономить ферросплавы, углублять десульфурацию металла в ковше, более глубоко очищать металл от неметаллической фазы включений и повышать качество стали.

Широкое использование технического кислорода в мартеновском производстве стали открыло пути к созданию новых процессов производства стали — «Аякс-процесса» и выплавки стали в двухваннах печах и созданию проектов непрерывных процессов производства стали.

Все выше перечисленное является лишь отдельными направлениями технического прогресса в сталеплавильном производстве на основе тесного контакта и творческой работы ученых и рабочих, сталеваров, мастеров и инженеров исследователей на базе социалистического сотрудничества науки с производством. Этот контакт способствовал внедрению передовой техники и технологии в производство и выполнению плановых заданий. Это значит, что наука стала непосредственной производительной силой и является огромным фактором социального значения.

В сложном управлении производством сталевар, мастер и инженер играют главные роли; от их квалификации и активности зависит правильная организация производства и строгое соблюдение всем коллективом рабочих технологической дисциплины, обеспечивающей нормальный темп работы на всех участках цеха и высокое качество исполнения порученного дела.

В результате прошедших в нашей стране глубоких социальных преобразований стало возможным для многих

мастеров и сталеваров получить высшее и среднее специальное образование в металлургических вузах и техникумах. Теперь они находятся в первых рядах рабочей интеллигенции и от них зависит поддержание высокой культуры производства, без которой в настоящее время невозможна выплавка качественного и высококачественного металла.

Эта книга предназначена для сталеваров и мастеров. В ней автор стремился рассказать о последних достижениях науки и техники в области производства стали; о сложном рассказать просто и точно, напомнить о некоторых законах физической химии, по которым незримо проходят химические реакции, и подсказать, каким образом можно управлять этими реакциями.

Автор надеется, что после изучения предлагаемой книги сталевары и мастера внесут ряд рационализаторских предложений и изобретений в области совершенствования технологии производства стали и повышения ее качества.

Автор с благодарностью отмечает, что в книгу включены отдельные рисунки и результаты расчетов из опубликованных литературных источников, рекомендуемых для изучения.



## ЖЕЛЕЗО, ЕГО СПУТНИКИ И СКРЫТЫЕ ПРИМЕСИ

### *Природа и свойства железа*

Температура плавления химически чистого железа составляет  $1539^{\circ}\text{C}$ ; радиусы атомов железа  $\text{Fe}_{\gamma}$  и  $\text{Fe}_{\alpha}$  соответственно равны  $1,26 \text{ \AA}$  и  $1,23 \text{ \AA}$ \*.

Еще в 1889 г. русский ученый А. Г. Столетов показал, что характерные свойства металлов объясняются поведением внешних валентных электронов, которые слабо связаны с ядром; они могут легко отрываться и покидать данный атом, а также перескакивать на внешние орбиты других атомов. Эти валентные электроны принято считать свободными\*\*. В металле, состоящем из огромного числа атомов, свободно движущиеся электроны находятся почти на одинаковом расстоянии как от ядра атома, на орбите которого они должны находиться, так и от соседнего с ним атома, и поэтому они могут перескакивать на соседнюю орбиту. Атомы, отдавая электроны, становятся положительно заряженными ионами. Валентные электроны уже не принадлежат определенному атому, а обобществлены и в виде электронного газа движутся с огромной скоростью в объеме металла. Путь электронов вокруг каждого ядра атома проследить нельзя.

Для металлов характерен особый вид так называемой «металлической связи», объясняющийся слабой связью внешних электронов с ядром. Взаимодействие электронов внешних оболочек различных атомов создает связь между атомами металла (силы сцепления). В результате этого сцепления ионы в кристаллических решетках удерживаются один возле другого электронным газом. Коллективи-

---

\* Частички под микроскопом измеряют в микронах,  $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$ . Для измерения атомов и молекул используют единицу, которая в тысячу раз меньше микрона— $1 \text{ ммкм} = 1/1000 \text{ мкм} = 1/1000000 \text{ мм}$ . Очень часто используют единицу, которая еще в десять раз меньше миллимикрона. Эту единицу называют ангстремом. 1 ангстрем ( $\text{A}$ ) равен  $10^{-8} \text{ см}$ .

\*\* Атомы неметаллов прочно удерживают внешние электроны.



зация валентных электронов лежит в основе металлической связи. Такое строение металла показано на рис. 1.

Железо обладает теплопроводностью и электропроводностью, т. е. явно выраженными металлическими свойствами. При плавлении чистого железа лишь незначительно изменяется энтальпия [ $\Delta H = 3560 \div 3700$  кал/(г-атом)] и энтропия ( $\Delta S = 1,97 \div 2,04$  кал/град),

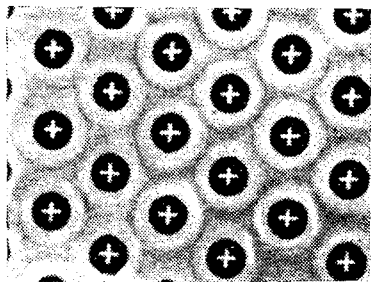


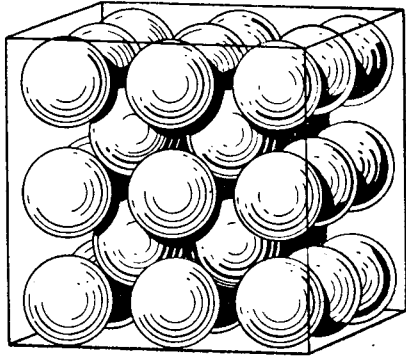
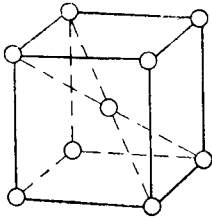
Рис. 1. Схема строения металла (в углах решетки находятся положительно заряженные ионы, в промежутках движутся свободные электроны)

а также теплоемкость. Это позволяет предполагать, что происходящие при плавлении качественные изменения не очень значительны, и указывает на сходство теплового движения атомов твердых и жидких тел. Плотность расплавленного железа  $\gamma = 6,9 \div 7,0$  г/см<sup>3</sup>. Поверхностное натяжение жидкого железа на границе с инертным газом равно  $\sigma = 1870 \div 1836$  эрг/см<sup>2</sup>. В условиях производства нельзя получить железо чистым от примесей. В лабораторных условиях получали железо чистотой 99,9917%. При тщательном анализе примесей (0,0083%) было выявлено присутствие большого числа (27) элементов: углерода, кремния, марганца, серы, фосфора (постоянные спутники) и другие скрытые примеси (H, N, O, Ca, Mg...). Любая примесь изменяет свойства железа. Например, с повышением концентрации углерода от 0,02 до 0,10% теплопроводность снижается с 0,177 до 0,134 кал/(см·с·°С). Даже незначительное содержание в железе примесей неметаллов (фосфора, серы, кислорода, азота, водорода и углерода) оказывает заметно большее влияние на его свойства, чем содержание родственных железу металлов — меди, никеля, марганца и др. Чистое железо практически не применяют в технике. Оно обладает хорошей ковкостью, но твердость его не может быть увеличена закалкой, так как железо не закаливается. Поэтому изучение формы существования примесей, т. е. природы раствора углерода, кислорода и других элементов, в расплавленном железе имеет большое значение.

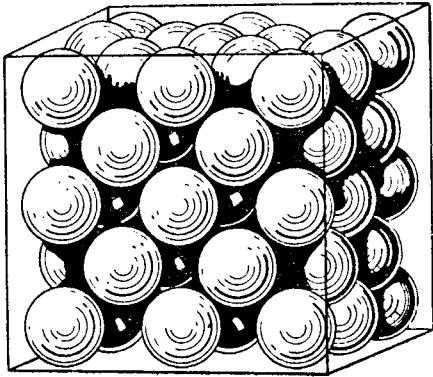
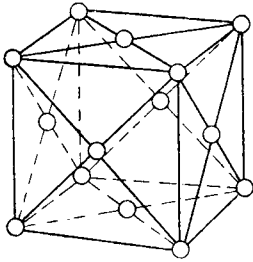
### *Форма существования примесей в железе*

Атомы кристаллизующегося металла располагаются в пространстве в геометрически правильном порядке, в форме элементарных кристаллических решеток.

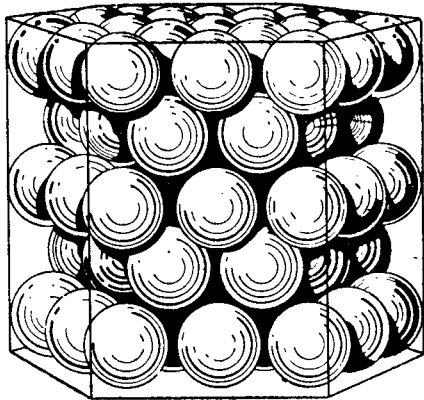
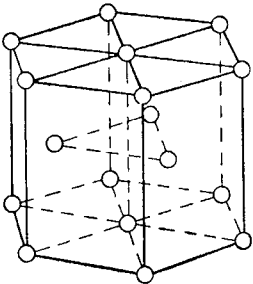
На рис. 2 показаны типы кристаллических решеток в твердом металле. В объемноцентрированной кубической решетке (рис. 2, а) содержится девять атомов (8 — в вершинах куба и 1 — в центре). Но это не значит, что если кристаллик состоит, например, из миллиона таких элементарных ячеек, то в нем содержится девять миллионов атомов. Угловой (узловой) атом в каждой элементарной ячейке одновременно принадлежит восьми элементарным ячейкам; следовательно, на одну ячейку приходится от узловых атомов  $\frac{1}{8}$  атома, и только внутренний атом целиком принадлежит данной ячейке.



*a*



*б*



*в*

Рис. 2. Типы кристаллических решеток:

*a* — кубическая объемноцентрированная; *б* — кубическая гранецентрированная;  
*в* — гексагональная

# ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

# ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

*Элементы в группах 0; Ia, б; IIa, б; расположенные по возрастанию*

|                          |                  |                   |  |                      |                 |                   |                   |                   |                  |
|--------------------------|------------------|-------------------|--|----------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Периоды                  | 1                | (H 1)<br>водород  | <p style="text-align: center;"><i>Условные обозначения</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Кубическая гранецентрированная (г.ц.к.)</li> <li><input checked="" type="checkbox"/> Кубическая объемноцентрированная (о.ц.к.)</li> <li><input checked="" type="checkbox"/> Решетка алмаза</li> <li><input checked="" type="checkbox"/> Кубическая сложная многоатомная</li> <li><input type="checkbox"/> Гексагональная</li> <li><input checked="" type="checkbox"/> Гексагональная плотноупакованная (г.п.у.)</li> <li><input type="checkbox"/> Тетрагональная</li> <li><input type="checkbox"/> Орторомбическая</li> </ul> |                      |                 |                   |                   |                   |                  |
|                          | 2                | Li 3<br>Литий     |  |                      |                 |                   |                   |                   |                  |
|                          | 3                | Na 11<br>Натрий   |  |                      |                 |                   |                   |                   |                  |
| <i>Переходные группы</i> |                  |                   |  |                      |                 |                   |                   |                   |                  |
| 4                        | K 19<br>Калий    | Ca 20<br>Кальций  | Sc 21<br>Скандий   | Ti 22<br>Титан       | V 23<br>Ванадий | Cr 24<br>Хром     | Mn 25<br>Марганец | Fe 26<br>Железо   | Co 27<br>Кобальт |
| 5                        | Rb 37<br>Рубидий | Sr 38<br>Стронций | Y 39<br>Иттрий   | Zr 40<br>Цирконий    | Nb 41<br>Ниобий | Mo 42<br>Молибден | Tc 43<br>Технеций | Ru 44<br>Рутений  | Rh 45<br>Родий   |
| 6                        | Cs 55<br>Цезий   | Ba 56<br>Барий    | La* 57<br>Лантан   | Hf 72<br>Гафний      | Ta 73<br>Тантал | W 74<br>Вольфрам  | Re 75<br>Рений    | Os 76<br>Осмий    | Ir 77<br>Иридий  |
| 7                        | Fr 87<br>Франций | Ra 88<br>Радий    | Ac 89<br>Актиний   | <i>Актиниды</i>      |                 |                   |                   |                   |                  |
|                          |                  |                   | Th 90<br>Торий   | Pa 91<br>Протактиний | U 92<br>Уран    | Np 93<br>Нептуний | Pu 94<br>Плутоний | Am 95<br>Америций |                  |

\*Редкие земли

|                |                    |                 |                   |                  |                  |                    |
|----------------|--------------------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|--------------------|
| Ce 58<br>Церий | Pr 59<br>Прозердий | Nd 60<br>Неодим | Pm 61<br>Прометий | Sm 62<br>Самарий | Eu 63<br>Европий | Gd 64<br>Гадолиний |
|----------------|--------------------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|--------------------|

*III a, б; IV a, б; V a, б; VI a, б; VII a, б; VIII; числу электронов в атомах*

|                   |                   |                     |                     |                   |                     |                   |                     |                      |
|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|----------------------|
|                   |                   |                     |                     |                   |                     | H 1<br>водород    | He 2<br>Гелий       |                      |
| Be 4<br>Бериллий  | B 5<br>бор        | C 6<br>Углерод      | N 7<br>Азот         | O 8<br>Кислород   | F 9<br>Фтор         | Ne 10<br>Неон     |                     |                      |
| Mg 12<br>Магний   | Al 13<br>Алюминий | Si 14<br>Кремний    | P 15<br>Фосфор      | S 16<br>Сера      | Cl 17<br>хлор       | Ar 18<br>Аргон    |                     |                      |
| Ni 28<br>Никель   | Cu 29<br>Медь     | Zn 30<br>цинк       | Ga 31<br>Галлий     | Ge 32<br>Германий | As 33<br>Мышьяк     | Se 34<br>Селен    | Br 35<br>бром       | Kr 36<br>Криптон     |
| Pd 46<br>Палладий | Ag 47<br>Серебро  | Cd 48<br>Кадмий     | In 49<br>индий      | Sn 50<br>Олово    | Sb 51<br>Сурьма     | Te 52<br>Теллур   | I 53<br>Иод         | Xe 54<br>Ксенон      |
| Pt 78<br>Платина  | Au 79<br>золото   | Hg 80<br>Ртуть      | Tl 81<br>Таллий     | Pb 82<br>Свинец   | Bi 83<br>Висмут     | Po 84<br>Полоний  | At 85<br>Астатин    | Rn 86<br>Радон       |
| Cm 96<br>Кюрий    | Bk 97<br>Беркелий | Cf 98<br>Калифорний | Es 99<br>Эйнштейний | Fm 100<br>Фермий  | Md 101<br>Менделеев | No 102<br>Нобелий | Lr 103<br>Лоуренсий | Ku 104<br>Курчатовий |

(лантаниды)

|                 |                    |                  |                |                 |                   |                  |
|-----------------|--------------------|------------------|----------------|-----------------|-------------------|------------------|
| Tb 65<br>Тербий | Dy 66<br>Диспрозий | Ho 67<br>Гольмий | Er 68<br>Эрбий | Tm 69<br>Туллий | Yb 70<br>Иттербий | Lu 71<br>Лютеций |
|-----------------|--------------------|------------------|----------------|-----------------|-------------------|------------------|

Рис.3

Таким образом, на одну элементарную ячейку кристаллической решетки этого типа приходится  $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$  атома. В кристаллике металла, состоящем из миллиона таких ячеек, находится около двух миллионов атомов (крайние атомы на поверхности кристаллика не со всех сторон окружены соседними атомами). Это огромное число атомов, так как если представить реальный кристалл железа с такой кристаллической структурой со стороной ребра, равной 1 мкм (0,001 мм), то таких ячеек будет более 10 миллиардов. Объемно-центрированную кубическую решетку имеют твердые металлы: Li, Na, K, V, Cr, Fe $_{\alpha}$ , Rb, Nb, Mo, W и др.

В гранецентрированной кубической решетке (рис. 2, б) содержится четырнадцать атомов (8 — в вершинах и 6 — на гранях куба). В среднем на одну ячейку такой кристаллической решетки приходится 4 атома, так как каждый угловой атом принадлежит одновременно восьми элементарным ячейкам; каждый атом, находящийся в центре грани, принадлежит двум соседним ячейкам, а в центре ячейки этой решетки нет атома. Стало быть, на одну элементарную ячейку кристаллической решетки этого типа приходится  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  атома. Такую решетку имеют твердые металлы: Al, Ca, Fe $_{\gamma}$ , Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au, Pb и др.

В гексагональной плотноупакованной решетке (рис. 2, в) содержится семнадцать атомов. На одну ячейку кристаллической решетки приходится 6 атомов, так как 2 атома, лежащие в центрах шестиугольников, одновременно принадлежат двум соседним ячейкам ( $2 \times \frac{1}{2} = 1$  атом), 12 атомов, находящиеся в вершинах призмы, одновременно входят и в 6 соседних ячеек ( $12 \times \frac{1}{6} = 2$  атома), 3 атома, находящиеся внутри призмы, целиком принадлежат данной элементарной ячейке. Следовательно, на одну ячейку гексагональной плотноупакованной решетки приходится  $(2 \times \frac{1}{2}) + (12 \times \frac{1}{6}) + 3 = 6$  атомов. Такую решетку имеют твердые металлы: Be, Mg, Cd, Ti, Co, Zn и др.

На рис. 3 показана Периодическая система элементов Д. И. Менделеева с указанием строения элементарной кристаллической решетки каждого элемента.

Как следует из схемы кристаллического строения элементарной ячейки (рис. 2), расстояние между атомами (ионами) в различных направлениях — разное. Размеры кристаллической решетки характеризуются параметрами или периодами решетки. Параметр решетки измеряют в ангстремах.

Параметр кубической решетки характеризуется длиной ребра куба. Его обозначают буквой  $a$ . Для металлов, кристаллизующихся в кубической системе, параметр  $a$  колеблется от 2,86 до 6,07 Å. Гексагональная решетка характеризуется двумя параметрами — стороной шестигранника  $a$  и высотой призмы  $c$ . Когда отношение  $c/a = 1,633$ , то атомы упакованы в ячейке наиболее плотно, и решетку называют гексагональной плотноупакованной. Такая решетка характерна для большинства металлов, кристаллизующихся в гексагональной системе. Однако у некоторых металлов гексагональная решетка с менее плотной упаковкой атомов (отношение  $c/a$  больше 1,633). Например, для цинка  $c/a = 1,86$ , для кадмия  $c/a = 1,88$ . Для металлов, кристаллизующихся по схеме гексагональной решетки, параметр  $a$  изменяется от 2,28 до 3,98 Å, а параметр  $c$  — от 3,57 до 6,52 Å.

Изображения кристаллических элементарных решеток (рис. 2) условны. В действительности никаких линий, соединяющих атомы,

в узлах решеток нет. Атомы находятся на таком расстоянии один от другого, что становится возможной отдача внешних валентных электронов и превращение их в положительно заряженные ионы. Электроны объединяются в электронный газ, который с огромной скоростью перемещается в промежутках заряженных ионов и взаимодействует с ними. Это взаимодействие обуславливает металлическую связь, которая обеспечивает равновесие между ионами и электронами и удерживает атомы элементарной ячейки в определенном порядке, т. е. препятствует разрушению элементарной кристаллической решетки. Однако этот порядок не означает, что ионы статически закреплены. Они колеблются возле точек узлов решетки с частотой порядка  $10^{13}$  колебаний в секунду.

По расчету время оседлого существования атома в том или ином узле решетки равно  $2,4 \cdot 10^{-12}$  с, а скорость перемещения атома составляет  $\sim 10^4$  см/с.

Упакованные атомы объемноцентрированной кубической решетки занимают 68% всего объема; свободных пор в этой решетке 32%. В гранецентрированной кубической и гексагональной решетках плотность упаковки атомами больше; они занимают 74% объема решетки, а поры составляют 26% объема.

Элементарная ячейка характеризуется еще координационным числом, под которым понимают число атомов, находящихся на наиболее близком равном расстоянии от избранного атома. Так, в объемноцентрированной решетке (см. рис. 2) центрально расположенный атом находится на наиболее близком равном расстоянии от восьми атомов, расположенных в вершинах (узлах) куба, т. е. координационное число этой решетки равно восьми (К8).

В гранецентрированной кубической решетке и в гексагональной плотно упакованной решетке координационные числа равны К12 и Г12, а в гексагональной с менее упакованной решеткой координационное число равно Г6.

*Углерод в железе.* Известно, что концентрация растворенного углерода в железе в виде атома С или иона в форме  $C^{+4}$  определяет название производимого сплава (чугун, сталь, железо). Железо принадлежит к числу полиморфных металлов, т. е. при разных температурах формируется различная элементарная кристаллическая решетка (образуются различные аллотропические формы).

Железо встречается в трех аллотропических формах (модификациях) в температурах от 910 до  $1400^\circ\text{C}$  железо существует в модификации  $Fe_\alpha$  и характеризуется пространственно центрированной кубической решеткой с координационным числом К8. При температуре  $910^\circ\text{C}$  атомы железа перестраиваются из кубической объемноцентрированной решетки в кубическую гранецентрированную решетку  $Fe_\gamma$ . При температурах от 910 до  $1400^\circ\text{C}$  железо существует в модификации  $Fe_\gamma$  с кубической гранецентрированной решеткой с координационным числом К12 (это соответствует наиболее плотной упаковке в пространстве «шаров» одинакового размера). При  $1400^\circ\text{C}$  происходит вторая перестройка атомов из кубической гранецентрированной в кубическую объемноцентрированную решетку  $Fe_\delta$ . В области температур  $1401\text{—}1539^\circ\text{C}$  железо устойчиво в модификации  $Fe_\delta$  с объемноцентрированной кубической решеткой с координационным числом К8, которая, вероятно, сохраняется и при некотором перегреве.

Температуру, при которой одна модификация заменяется другой, называют температурой аллотропического (полиморфного) пре-

вращения. При температуре  $768^{\circ}\text{C}$  (точка Кюри) железо теряет магнитные свойства без изменения кристаллической решетки. Немагнитную модификацию железа в интервале температур от  $768$  до  $910^{\circ}\text{C}$  называют  $\text{Fe}_{\beta}$ . Железо гамма  $\text{Fe}_{\gamma}$  также немагнитно.

Данных о строении атомов железных расплавов нет. Но при температуре плавления и температуре, близкой к температуре кристаллизации, по аналогии с легкоплавкими металлами, можно предположить, что атомы чистого железа и низкоуглеродистой стали по строению кристаллической решетки сходны с  $\text{Fe}_{\delta}$  (К8) и с повышением содержания углерода они приобретают сходство со структурой решетки  $\text{Fe}_{\gamma}$  (К12). Из этой позиции исходят при дальнейших рассуждениях. Структуру жидкого металла можно рассматривать на основе представления о том, что те же самые электростатические силы, которые определяют межатомное расстояние в кристаллах, действуют и в жидкости. Поэтому надо предполагать, что наименьшее межатомное расстояние в жидкости близко к межатомному расстоянию в кристалле того же самого металла. Однако число атомов, находящихся в рассматриваемом объеме, неодинаково, так как объем жидкости при температуре плавления возрастает на 2—6%, и межатомные расстояния почти у всех металлов увеличиваются. Таким образом, металлы, которые в твердом состоянии характеризуются кристаллическими решетками с координационными числами К12, К8, в жидком состоянии имеют число «ближайших соседей» соответственно 11 и 7. Это указывает, что структура жидкости менее уплотнена и упорядочена, чем структура кристалла, т. е. жидкость более разрыхлена.

В твердом кристалле ионы все время совершают колебательные движения вокруг среднего места «оседлой жизни», они могут меняться местами и попадать в пространство между узлами. В это время узлы решетки остаются на время вакантными. Колебательные движения атомов зависят от температуры; чем выше температура, тем больше размах колебания атома. Отдельные атомы обладают энергией, значительно превышающей среднюю. Такие атомы имеют большую амплитуду колебаний и могут лучше перемещаться с одного места на другое, например из узла в пространство между узлами, из грани кристалла в другую ячейку. При значительном повышении температуры и при температуре плавления межатомные (ионные) связи ослабляются и вследствие перемещения атомов из узлов появляется все больше пустот (дырок) в структуре жидкого металла.

Атомы примесей, растворяющихся в железе, размещаются в узлах элементарной решетки или внедряются в решетку, располагаясь между атомами основного металла (растворителя). В первом случае создается твердый раствор замещения, а во втором — твердый раствор внедрения. Если атомы растворяющегося компонента замещают атомы железа, занимая их позиции в узлах решетки, то в зависимости от соотношения атомных радиусов межатомные расстояния в элементарной ячейке могут увеличиваться или уменьшаться (рис. 4). В случае формирования раствора внедрения всегда увеличиваются межатомные расстояния.

Растворимость углерода в  $\text{Fe}_{\alpha}$  очень мала и обычно при  $723^{\circ}\text{C}$  составляет 0,025%. При комнатной температуре растворимость углерода снижается до 0,006%.

Растворимость элементов в жидких расплавах зависит от многих факторов. Замечено, что если атомные радиусы металлов и их

температура плавления резко различаются, то такие элементы обладают ограниченной растворимостью. Наоборот, если атомные радиусы металлов близки один к другому, если компоненты изоморфны, т. е. аналогичны по свойствам, составу, форме и температуры плавления их не очень различаются, то наблюдают, как правило, неогра-

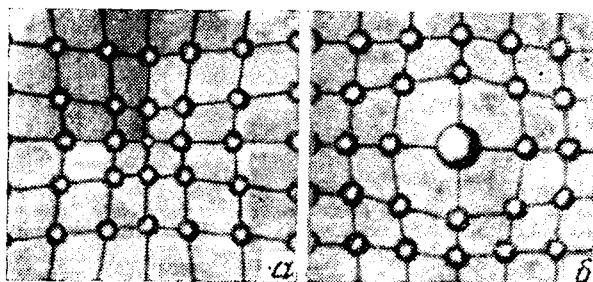


Рис. 4. Схема искажения кристаллической решетки при образовании твердого раствора замещения:

*а* — размеры атомов растворителя больше размеров атома растворенного элемента; *б* — размеры атомов растворителя меньше размеров атомов растворенного элемента

ниченную растворимость одного металла в другом. Но в некоторых случаях имеются исключения из этого правила.

Растворяются в любых пропорциях металлы с кристаллической решеткой одного типа при условии, что атомные радиусы и параметры решеток примеси и растворителя различаются не более чем на 10—15%. Твердые растворы замещения в сплавах на основе железа неограниченно формируются при условии, что атомные радиусы растворяющихся элементов отличаются от атомного радиуса растворителя не более чем на 8%. В случае большего различия (от 8 до 15%) образуются только ограниченные твердые растворы замещения; при различии более 20% растворы замещения не формируются.

Необходимо разъяснить, почему при наличии гораздо большего пространства между атомами в элементарной решетке  $Fe_{\alpha}$  (32%), чем в решетке  $Fe_{\gamma}$  (26%), растворимость углерода в  $Fe_{\alpha}$  значительно меньше, чем в  $Fe_{\gamma}$ . Атомы и параметры решеток углерода и железа существенно различаются и, следовательно, атомы углерода не могут формировать твердый раствор замещения.

Фазы внедрения возникают в результате взаимодействия переходных металлов (Fe, Co, Mn, Mo, V, Ti, Zr) с неметаллами (B, C, N, O), характеризующимися малыми атомными радиусами. Так, если отношение атомного радиуса неметалла к атомному радиусу переходного металла меньше 0,59, то создаются растворы внедрения (бориды, карбиды, гидриды, нитриды), т. е. указанные элементы формируют в железе твердые растворы внедрения. Неметаллические атомы размещаются в «порах» между металлическими атомами и связаны с ними металлической, ионной или ковалентной связью. При формировании твердого раствора внедрения кристаллическая ре-

щетка искажается более значительно, чем в случае формирования твердого раствора замещения.

Итак, при растворении в железе углерода создаются твердые растворы внедрения  $Fe_{\alpha}$  и  $Fe_{\gamma}$ . В решетке  $Fe_{\gamma}$  атом углерода находится в центре элементарной ячейки; в решетке  $Fe_{\alpha}$  атом углерода находится в центре грани. Радиус атомов железа при упаковке K12 равен  $1,26\text{Å}$ , а при K8 равен  $1,23\text{Å}$ . Расстояние между центром поры и центрами ближайших атомов железа для  $Fe_{\alpha}$   $1,59\text{Å}$ , а для  $Fe_{\gamma}$   $1,78\text{Å}$ .

Подсчитаем размеры остающейся поры в случае  $Fe_{\alpha}$   $1,59\text{Å} - 1,23\text{Å} = 0,36\text{Å}$ , тогда как для  $Fe_{\gamma}$  будет  $1,78\text{Å} - 1,26\text{Å} = 0,52\text{Å}$ .

Можно и по другому подсчитать возможность внедрения атомов в решетки: в решетку  $Fe_{\gamma}$  может вестись сфера радиусом  $0,41 r$ ;

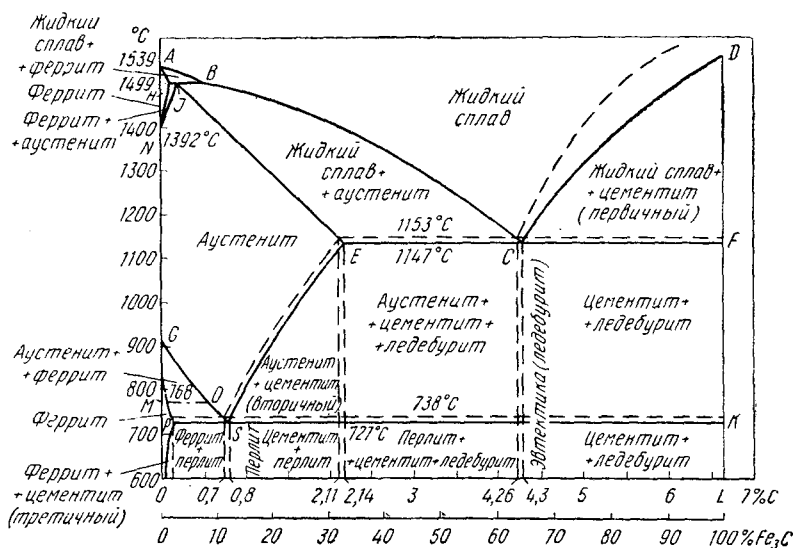


Рис. 5. Диаграмма состояния железо-углерод:

сплошные линии — цементитная система  $Fe-Fe_3C$ ; пунктирные — графитная система  $Fe-C$

в решетку  $Fe_{\alpha}$  может вестись сфера радиусом  $0,29 r$  ( $r$  — радиус атома железа,  $\text{Å}$ ), т. е. видно, что размещение углерода в кристаллах с решеткой  $Fe_{\gamma}$  более удобно и вызовет меньше искажений решетки, чем в кристаллах с решеткой  $Fe_{\alpha}$ . Этим и объясняется тот факт, что растворимость углерода в  $Fe_{\gamma}$  значительно больше, чем в  $Fe_{\alpha}$ . Твердый раствор углерода в  $Fe_{\alpha}$ , называемый ферритом, имеет такую же решетку, что и чистое железо  $Fe_{\alpha}$ .



На рис. 5 изображена диаграмма состояния железо — углерод. На этой диаграмме в одной системе компонентами являются железо и карбид железа ( $\text{Fe—Fe}_3\text{C}$ ) — сплошные линии, а в другой системе железо и графит ( $\text{Fe—C}$ ) — наклонные и горизонтальные пунктирные линии. Система  $\text{Fe—Fe}_3\text{C}$ , в которой возможен необратимый процесс распада  $\text{Fe}_3\text{C}$ , приводящий к выделению свободного углерода в виде графита, теоретически не является полностью равновесной и поэтому ее называют метастабильной, а систему  $\text{Fe—C}$ , в которой отсутствуют необратимые процессы, называют равновесной или стабильной.

Диаграммой  $\text{Fe—Fe}_3\text{C}$  пользуются при изучении стали и сплавов, в которых нет свободного углерода (графита) — белых чугунов, а диаграммой  $\text{Fe—C}$  — при изучении структур сплавов, в которых углерод находится в свободном состоянии в виде графита (серые, полинчатые и ковкие чугуны).

*Кремний в железе.* Радиус атома кремния равен  $1,34\overset{\circ}{\text{Å}}$ , т. е. он больше радиуса атома железа ( $1,26\overset{\circ}{\text{Å}}$ ). Это указывает на невозможность формирования твердого раствора внедрения. В то же время значительный тепловой эффект растворения кремния в чугуне ( $18000—19200$  кал/моль) свидетельствует о том, что кремний образует в железе при температурах выше точки плавления сплава [50% (ат.) Si и 50% (ат.) Fe] группировки типа химического соединения  $\text{FeSi}$  (силицид железа). Имеются теоретические исследования, в которых, по аналогии с возможностью существования углерода в жидком железе в форме ионов  $\text{C}^{4+}$ , допускают вероятность растворения кремния в железе в форме ионов  $\text{Si}^{4+}$ .

*Марганец, никель, хром, кобальт и молибден в железе.* Радиус атома марганца равен  $1,31\overset{\circ}{\text{Å}}$ , т. е. он очень близок по величине к радиусу атома железа ( $1,26\overset{\circ}{\text{Å}}$ ). Свойства и строение атомов марганца и железа почти одинаковы. Тип и параметры решеток высокотемпературной модификации  $\text{Mn}_\delta$  и  $\text{Fe}_\delta$  очень близки. Эти условия объясняют неограниченную растворимость марганца в железе. Атомы марганца замещают в отдельных элементарных решетках атомы железа, формируя твердый раствор замещения. При этом создается типичная металлическая связь. Раствор марганца в жидком железе близок к идеальному, так как растворение марганца проходит без выделения или поглощения тепла ( $\Delta H=0$ ).

Природа расплавов  $\text{Fe—Ni}$ ,  $\text{Fe—Co}$ ,  $\text{Fe—Cr}$ ,  $\text{Fe—Mo}$ , по-видимому, аналогична указанной для расплава  $\text{Fe—Mn}$ . Все указанные элементы формируют в железе растворы замещения. При этом создается типичная металлическая связь их атомов с атомами растворителя и электронным газом, т. е. они отдают свои валентные электроны в общую массу электронного газа и присутствуют в форме ионов.

*Сера в железе.* Радиус атома серы равен  $1,05\overset{\circ}{\text{Å}}$ . Сера — типичный металлоид, легко приобретает два электрона, превращаясь в ион  $\text{S}^{2-}$ . Коэффициент диффузии серы в жидком железе равен по различным экспериментам:  $0,74 \cdot 10^{-4}$ ;  $13 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,9 \cdot 10^{-5}$   $\text{см}^2/\text{с}$ . Сера сильно поверхностно активна и в двойных ( $\text{Fe—S}$ ) и в тройных ( $\text{Fe—C—S}$ ;  $\text{Fe—Si—S}$ ) сплавах. В результате многочисленных исследований пришли к выводу, что сера существует в двух формах в расплавленном железе: в одном случае сера формирует в жидком

железе раствор внедрения; в другом сера в жидком железе формирует не только растворы внедрения, но и частично и растворы замещения. Установлено, что при наличии в расплаве углерода и кремния существенно повышается активность серы. Этим объясняют большие возможности для десульфурации чугуна, чем стали.

Широко распространено мнение, что сера в жидком железе образует группировки (квазимолекулы) Fe—S. Сера в жидком железе может неограниченно растворяться. При этом считают, что сера формирует раствор внедрения.

*Фосфор в железе.* Предполагают, что в жидком железе, содержащем фосфор, присутствуют группировки Fe—P, подобные молекулам Fe<sub>2</sub>P. Фосфор поверхностно активен и насыщает поверхностные слои металла даже при малых его концентрациях в растворе. Однако в присутствии марганца в сплавах Fe—C—P фосфор перестает быть поверхностно активным, что объясняют формированием устойчивых группировок в расплаве, подобных молекулам Mn<sub>5</sub>P<sub>2</sub>. Пока нет ясности, где располагаются и как ориентированы группировки (или молекулы Fe<sub>2</sub>P в растворе с железом) в элементарной решетке. По мнению академика Н. Т. Гудцова, атомы фосфора формируют раствор внедрения.

*Кислород в железе.* Раньше считали, что кислород находится в жидком железе в форме молекул закиси железа FeO.

Позднее появились работы, свидетельствующие о вероятности присутствия кислорода в расплаве железа в форме иона O<sup>2-</sup>. Радиус иона кислорода равен 1,32Å, он значительно больше радиуса иона углерода C<sup>4+</sup> (0,2Å), чем можно объяснить малую скорость его диффузии. Для более ясного представления о форме кислорода, находящегося в жидком железе, необходимы дальнейшие исследования. В настоящее время известно, что в элементарной решетке кислород формирует раствор внедрения. При затвердевании стали кислород выделяется в таком количестве, что в твердой стали он практически отсутствует в растворе и находится лишь в соединении с другими элементами (в форме неметаллических включений).

*Водород и азот в железе.* На основании исследований было установлено, что растворимость водорода (или азота) в железе при определенной температуре пропорциональна квадратному корню из парциального давления водорода (или азота) в газовой фазе, находящейся в равновесии с железом. Из этого следует, что водород (или азот) растворяется в железе в виде атомов. Если бы водород (или азот) растворялся в виде молекул, то растворимость определялась бы парциальным давлением водорода (азота) в газовой фазе. Концентрацию водорода в железе вычисляют в процентах по массе или в см<sup>3</sup>/100 г металла. Связь между этими величинами выражают уравнением [H], % = 0,89 · 10<sup>-4</sup> [H] см<sup>3</sup>/100 г. Концентрацию азота вычисляют в процентах по массе металла.

Водород и азот в расплавленном железе находятся в виде элементов, а не в виде гидридов или нитридов. При температуре 1600° С и давления P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1 ат растворимость водорода составляет 0,0027%, т.е. на каждый атом водорода приходится 610 атомов железа. С повышением температуры растворимость водорода в железе увеличивается. Следует отметить, что в гидридообразующих металлах (Ti, Zr, Nb, Th...) с повышением температуры растворимость водорода снижается. Растворимость азота в железе при 1600° С и давлении

$P_{N_2} = 1$  ат составляет 0,039% и при дальнейшем повышении температуры увеличивается.

Коэффициент диффузии азота в жидком железе при температуре  $1600^\circ\text{C}$   $D_{N_2} = 3,8 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, что несколько выше коэффициента диффузии углерода  $D_C = 3,2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Коэффициент диффузии водорода  $D_H = (0,9-8,0) \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с. Атомы азота и водорода в железе формируют растворы внедрения. Азот и водород в жидком железе являются поверхностно активными элементами. Однако в присутствии нитридообразующих элементов, например титана или хрома, азот становится поверхностно неактивным.

Приведенные выше результаты исследований не дают еще достаточных оснований для ответа на вопрос о форме существования всех перечисленных выше примесей в жидком железе.

Что же касается вопроса о расположении примесей в элементарной кристаллической твердой решетке, то здесь вывод более определенный, который хочется уточнить с позиции физической металлографии. Представим себе, что какая-либо примесь внедряется в решетку с геометрически правильным расположением атомов основной среды, т. е. появляются в элементарной решетке новые атомы с иным числом электронов, с иным строением. Эти «чужие» атомы в случае образования раствора замещения располагаются в тех местах, где должны находиться атомы основного элемента. В данном узле решетки возникают новые силы взаимодействия между атомами, а происшедшее изменение сил взаимодействия приводит к нарушению состояния равновесия.

Чтобы вновь установилось равновесное состояние, обязательно должно произойти смещение атомов относительно их предыдущего регулярного расположения так, как это определяется величиной новых межатомных сил, возникших в результате появления атома примеси в решетке. Расположение атомов основной среды изменится. Но как только это произойдет и атом займет новое положение, сейчас же изменится равновесие ближайшего атома, занимающего узел в соседней решетке. Вслед за этим равновесие изменится в более дальней решетке и т. д. Таким образом, расположение атомов в кристаллической решетке будет иным во многих атомных рядах. Сместятся атомы в узлах решеток основного металла во всех направлениях по ячейкам, находящимся рядом с той, в которой осуществилось атомное замещение в узле ячейки. Число слоев, охваченных этим возмущением, зависит от соотношения величины атомов примеси, числа электронов и величины атома основного элемента. Это значит, что один вторгнувшийся атом примеси в ячейку элементарной решетки может изменить регулярное расположение тысяч, а то и десятков тысяч атомов основного металла. Возникшая в результате этого напряженность влечет за собой изменение свойств металлического тела. Чем выше концентрация атомов примеси, тем больше будет искажений в строении твердого раствора замещения и тем в большей степени изменятся свойства металла.

При образовании твердых растворов внедрения искажения, возникающие в строении, будут еще больше, чем в случае образования твердых растворов замещения. Н. Т. Гудцов указывал, что атомы элементов, формирующие растворы внедрения, располагаются так, что возникает явление «избирательной» растворимости, т. е. если в данном участке среди атомов основной среды разместились атомы

примеси, то атомы другой какой-либо примеси уже не могут размещаться в этом участке твердого раствора внедрения.

Обратим внимание на это очень важное положение. Если в данном участке кристаллической решетки будут располагаться атомы какой-либо примеси между атомами железа, то в этом месте без особых осложнений невозможно размещение других элементов, способных формировать твердые растворы внедрения. Атомы серы, кислорода или других элементов, обладающие такой способностью, не

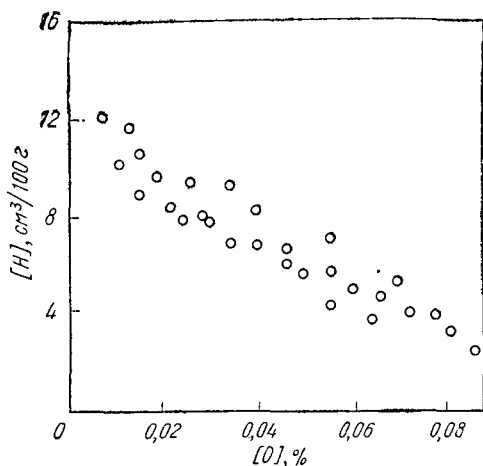


Рис. 6. Влияние содержания кислорода на растворимость водорода в жидком железе

могут без особых осложнений теперь располагаться в промежутках между атомами железа потому, что эти «поры» в элементарной решетке уже заняты атомами другой примеси. На рис. 6 показано влияние содержания растворенного в стали кислорода на растворимость в этой же стали водорода. И тот и другой элемент, как известно, способны формировать твердый раствор внедрения. Видно, что чем больше «поры» в элементарных ячейках заняты атомами кислорода, тем труднее туда проникнуть атомам водорода. Может быть, это и является первичной причиной неоднородного распределения примесей по объему металла. Вследствие отсутствия свободных мест в элементарных решетках для металлоидов начинается процесс, который называют ликвацией примесей. Хотя в большей степени, как это будет показано далее, ликвация, например, углерода обусловлена тем, что сталь (расплав растворенного в жидком железе углерода) кристаллизуется не при одной какой-то температуре, а в интервале между температурой ликвидуса и солидуса.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАКОНОВ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ В МЕТАЛЛУРГИИ СТАЛИ

Мастеру и сталевару, управляющим процессом выплавки стали, приходится решать многочисленные вопросы, возникающие во время плавки.

Поэтому очень важно знать общие закономерности термодинамики, при помощи которых можно определять энергетические условия различных превращений в металле и шлаке и решать вопросы о возможности, направлении и равновесии протекающего процесса. Надо знать также и законы кинетики, определяющие скорость протекания процессов.

В приводимых далее уравнениях, которыми выражаются различные закономерности, встречаются понятия, о смысле и условности которых необходимо напомнить.

### *Система, концентрация, раствор*

Система — группа веществ, выделенная для изучения. Газовая атмосфера рабочего пространства агрегата, шлак, металл, футеровка агрегата представляют собой систему. Систему называют гомогенной, если все участки ее однородны, т. е. физически одинаковы, и гетерогенной, неоднородной, если в ней присутствуют отдельные составляющие.

Концентрация — количество вещества в единице смеси или растворе. Концентрацию вещества выражают в процентах (по массе) вещества, т. е. числом частей данного вещества, приходящихся на 100 частей смеси или раствора. Иногда выражают состав мольными долями, т. е. отношением числа грамм-молекул данного компонента к сумме чисел грамм-молекул всех компонентов, находящихся в смеси или в растворе. Например, если раствор (система) состоит из двух компонентов  $N_1 + N_2 = 1$ , то

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — соответственно число молей первого и второго компонентов.

Число молей данного компонента определяется отношением его массы в растворе к молекулярной массе. Рассчитаем, например, мольные доли компонентов раствора по их массовым процентам, если в сплаве содержится 45% кремния и 55% железа. Число молей компонентов в 100 г сплава составит

$$n_{\text{Si}} = \frac{45}{28}; \quad n_{\text{Fe}} = \frac{55}{55,84}.$$

Мольная доля кремния

$$N_{\text{Si}} = \frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{Si}} + n_{\text{Fe}}} = \frac{\frac{45}{28}}{\frac{45}{28} + \frac{55}{55,84}} = 0,62.$$

Мольная доля железа

$$N_{\text{Fe}} = \frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Si}} + n_{\text{Fe}}} = \frac{\frac{55}{55,84}}{\frac{45}{28} + \frac{55}{55,84}} = 0,38.$$

Компонентами называют вещества, образующие систему (чистые металлы, элементы или устойчивые химические соединения). В металловедении под компонентами понимают элементы (металлы и неметаллы), которые образуют сплав.

В металлургии стали различают три фазы: металлическую, шлаковую и газовую. Каждая из них однородна, отделена от другой поверхностью раздела и отличается физическими свойствами. Чтобы показать, в какой фазе находятся вещества, принято их обозначения заключать в скобки различной формы: квадратные, круглые и фигурные, что соответствуют металлической, шлаковой и газовой фазам. Например, [Mn], (MnO), {CO} обозначает марганец в растворе металлической фазы, закись марганца в растворе шлаковой фазы, окись углерода в газовой фазе.

Скорость протекания реакций зависит от скорости транспортировки веществ в зону реагирования, отвода продуктов реакции и от вязкости взаимодействующих фаз. Поэтому скорость реакций увеличивается при повышении температуры, так как при этом уменьшается вязкость и увеличивается скорость переноса веществ. Условия равновесия физико-химических процессов также зависят от температуры. Для того чтобы быстрее добиться завершения желаемых реакций, необходимо знать влияние температуры на скорость реакций и условия подвижного равновесия, наступающего между фазами.

#### *Физико-химическое равновесие*

При изучении физико-химических процессов, при выводе определенных законов с целью упрощения анализа явлений пользуются понятием идеальных систем. Так, например, для идеального газа пренебрегают действием межмолекулярных сил и объемом самих молекул по сравнению с объемом, занимаемым газом; для идеального раствора принимают сходство химических и физических свойств веществ, образующих раствор. При таких исходных предпосылках уравнения физико-химического равновесия получаются простыми, но их применять можно лишь к достаточно разреженным газам и сильно разбавленным растворам, т. е. к системам, близким по свойствам к идеальным.

При применении законов, выведенных для идеального состояния, к реальным системам вносятся поправки путем подстановки в уравнения равновесия вместо концентрации и парциального давления активности  $a$  и летучести газов  $f$ . Численное значение активности или летучести получают путем умножения концентрации или пар-

циального давления на поправочный коэффициент, названный коэффициентом активности  $\gamma$ , который характеризует степень отклонения свойств рассматриваемого компонента в реальной системе от его свойств в идеальной системе:  $a = c_i \gamma_i$  или  $f_i = p_i \gamma_i$ .

Значения коэффициентов активности, входящих в состав компонентов для идеальных систем, принимают равными единице. В реальных системах коэффициент активности может быть больше или меньше единицы. Так, например, в табл. 1 приведены значения коэффициентов активности углерода и кислорода, растворенных в жидком железе при температуре производства стали. Видно, что значения коэффициента активности углерода очень близки к единице при концентрации от 0 до 1,5% и заметно отличаются от единицы при большей концентрации углерода в растворе. Значение же коэффициента активности кислорода близко к единице только при очень разбавленном растворе и заметно отличается от единицы начиная с 0,1% углерода в растворе.

Таблица 1

Коэффициенты активности углерода и кислорода,  
растворенных в жидком железе,  
при температуре сталеплавильного процесса

| Содержание С, % | $\gamma_C$ | $\gamma_O$ | $\gamma_C \gamma_O$ | Содержание С, % | $\gamma_C$ | $\gamma_O$ | $\gamma_C \gamma_O$ |
|-----------------|------------|------------|---------------------|-----------------|------------|------------|---------------------|
| 0,0             | 1,00       | 1,00       | 1,00                | 0,5             | 1,00       | 0,67       | 0,67                |
| 0,1             | 1,00       | 0,93       | 0,93                | 1,0             | 1,03       | 0,50       | 0,515               |
| 0,2             | 1,00       | 0,86       | 0,86                | 1,5             | 1,08       | 0,42       | 0,454               |
| 0,3             | 1,00       | 0,79       | 0,79                | 2,0             | 1,23       | 0,39       | 0,48                |

Активности, так же как и концентрации, выражают через мольные доли ( $a_i$ ) или проценты по массе ( $a_{i,\%}$ ). Коэффициенты активности вещества имеют разные значения в зависимости от того, выражена ли концентрация мольными долями ( $\gamma_{i,N} = \frac{a_i}{N_i}$ ) или про-

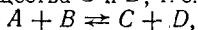
центами по массе ( $\gamma_{i,\%} = \frac{a_{i,\%}}{\% i}$ ). Для упрощения написания в дальнейшем изложении опущен индекс  $N$  и  $\%$  при  $\gamma$ , так как при этом предполагают в каждом случае, что значение  $\gamma$  соответствует единицам концентрации:  $a_i = \gamma_i N_i$ ;  $a_{i,\%} = \gamma_i \% i$ .

Коэффициент активности для растворенного вещества при бесконечно малой его концентрации и для растворителя при отсутствии в нем растворенного вещества принимают равным единице.

Ниже приведены формулировки некоторых законов физико-химического равновесия для идеальных и реальных систем.

#### Закон действия масс

В опытах неизменно обнаруживается, что скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ. Если между веществами  $A$  и  $B$  проходит обратимая химическая реакция и при этом образуются вещества  $C$  и  $D$ , т. е.



то скорости прямой и обратной реакций определяются произведением концентраций реагирующих веществ прямой реакции и произведением получающихся веществ обратной реакции:

прямая реакция

$$v_1 = K_1 C_A C_B,$$

обратная реакция

$$v_2 = K_2 C_C C_D,$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — соответственно константы скорости прямой и обратной реакции, зависящие от природы исходных веществ, получающихся продуктов реакции и температуры.

По мере прохождения химической реакции концентрации веществ  $A$  и  $B$  уменьшаются, а продуктов реакции  $C$  и  $D$  увеличиваются, вследствие чего скорость обратной реакции все время увеличивается. Обратимые реакции не доходят до полного израсходования хотя бы одного из реагирующих веществ; они завершаются установлением химического равновесия реакций.

Равновесием химической реакции называют такое ее состояние, когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми. Состояние химического равновесия может сохраняться до тех пор, пока не изменятся условия протекания реакции (концентрация веществ, температура, давление).

Следовательно, при равновесии  $v_1 = v_2$

$$K_1 C_A C_B = K_2 C_C C_D$$

или

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_C C_D}{C_A C_B} = K$$

(константа равновесия реакции).

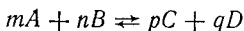
Так как константы скорости реакции  $K_1$  и  $K_2$  являются постоянными величинами при постоянной температуре, то и  $K$  является постоянной величиной при постоянной температуре.

Если концентрации исходных веществ  $C_A$  и  $C_B$  соответственно обозначить  $L$  и  $S$ , а концентрации продуктов реакции  $C_C$  и  $C_D$  обозначить  $W$  и  $R$ , то уравнение равновесия будет иметь вид:

$$K = \frac{WR}{LS}.$$

Во многих химических реакциях могут принимать участие несколько молекул веществ  $A$  и  $B$ .

Тогда реакции обозначают:



и константу равновесия этой реакции определяют из соотношения

$$K = \frac{W^p R^q}{L^m S^n}$$



или для реальных систем

$$K = \frac{a_W^p a_R^q}{a_L^m a_S^n}.$$

Это уравнение выражает закон действия масс, который формулируют следующим образом: при равновесии химической реакции отношение произведения концентраций продуктов реакции, возведенных в степени, соответствующие стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций исходных веществ, возведенных в степени, соответствующие стехиометрическим коэффициентам, является постоянной величиной при постоянной температуре.

Если в реакции принимают участие вещества, находящиеся в газовой фазе, то вместо концентраций в уравнение равновесия подставляют парциальные давления<sup>1</sup>, так как концентрация вещества в газовой фазе пропорциональна его парциальному давлению.

Например, для химической реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$  константа равновесия будет

$$K = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}.$$

Концентрации газообразных веществ обычно заменяют соответствующими парциальными давлениями и тогда константу равновесия обозначают

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}},$$

где  $p_{\text{CO}_2}$ ,  $p_{\text{CO}}$ ,  $p_{\text{O}_2}$  — парциальные давления двуокиси углерода, окиси углерода и кислорода в равновесной смеси.

Реакционное пространство обычных сталеплавильных агрегатов сообщается с атмосферой и в нем поддерживают давление, близкое к атмосферному. При постоянном же давлении (или постоянном объеме) константа равновесия химической реакции однозначно зависит от температуры и выражается уравнением

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

где  $\Delta H$  — изменение энтальпии системы в результате реакции, равное по величине тепловому эффекту реакции, но противоположное по знаку (положительное значение теплового эффекта означает, что система поглощает тепло, т. е. реакция эндотермична);

$R$  — универсальная газовая постоянная, 1,987 кал/°С;

$T$  — абсолютная температура, °К.

---

<sup>1</sup> Парциальное давление газа в смеси — это возможное давление данного газа, в случае если бы он один занимал весь объем при той же температуре. Согласно закону Дальтона, общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех входящих в нее газов.

Зависимость между константой равновесия реакции  $\ln K$  и температурой  $T$  показана на рис. 7. Видно, что с повышением температуры значение константы уменьшается для экзотермических реакций и увеличивается для эндотермических реакций, т. е. экзотермические реакции протекают более интенсивно при пониженных температурах, а эндотермические реакции — при более высоких температурах. Действительно, экзотермические реакции окисления примесей Mn, Si, P чугуна протекают с достаточно большой интенсивностью при сравнительно низких температурах, тогда как эндотермические реакции, например восстановления кремния и марганца в кислой мартеновской печи, могут развиваться только при очень высокой температуре. Поэтому влияние температуры на величину константы равновесия химической реакции представляет частный случай принципа подвижного равновесия, широко используемого в теоретической металлургии под названием принципа Ле-Шателье, который формулируют так: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие

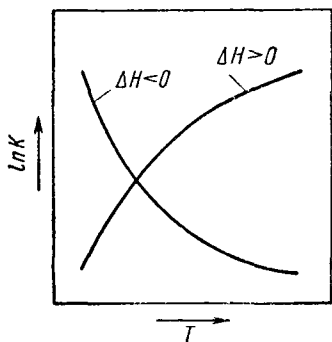


Рис. 7. Зависимость константы равновесия от температуры

(изменять температуру, давление или концентрации веществ), то в ней возникают реакции, противодействующие этому влиянию и стремящиеся восстановить первоначальные условия подвижного равновесия.

Этот принцип используют для качественной оценки течения реакций, но он применим только для систем, находящихся вблизи равновесия.

### Закон распределения

Если в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидких фаз добавляется вещество, хорошо растворяющееся в обеих фазах, то оно распределится между ними по закону распределения. Этот закон формулируют так: при равновесии отношение концентраций (или активностей) вещества, растворенного в двух соприкасающихся несмешивающихся фазах, является постоянной величиной при постоянной температуре:

$$L = \frac{(M)}{[M]} = \frac{a_{(M)}}{a_{[M]}}$$

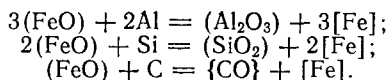
где  $L$  — константа или коэффициент распределения вещества  $M$  между фазами;

$(M)$  и  $a_{(M)}$  — концентрация и активность вещества в шлаке;

$[M]$  и  $a_{[M]}$  — концентрация и активность вещества в металле.

В металлургии стали, пользуясь законом распределения, очищают металл от серы, фосфора и кислорода. Например, при производстве особо ответственной качественной стали используют диф-

фузионное раскисление. Оно заключается в том, что на шлак забрасывают раскислительную смесь, состоящую из формовочной земли, молотого ферросилиция, коксика и алюминиевого порошка. Между этими материалами и закисью железа в шлаке проходят химические реакции:



Поскольку закись железа хорошо растворима и в шлаке и в металле, то в этом случае применим закон распределения

$$L_{\text{FeO}} = \frac{(\text{FeO})}{[\text{FeO}]}$$

или для реальных систем

$$L_{\text{FeO}} = \frac{a_{(\text{FeO})}}{a_{[\text{O}]}}$$

где  $L_{\text{FeO}}$  — коэффициент распределения кислорода между шлаком и металлом;

$(\text{FeO})$ ,  $a_{(\text{FeO})}$  — концентрация и активность закиси железа в шлаке;

$[\text{FeO}]$ ,  $a_{[\text{O}]}$  — концентрация и активность кислорода в металле.

Так как при данной температуре коэффициент распределения  $L_{\text{FeO}}$  является величиной постоянной, то вследствие уменьшения закиси железа в шлаке под раскисляющим воздействием кремния, коксика и алюминия из металлической фазы кислород начнет переходить в шлаковую фазу. Этот переход будет продолжаться до тех пор, пока установится необходимый коэффициент распределения FeO между шлаком и металлом, соответствующий данной температуре. Загружая раскислительную смесь повторно, можно добиться еще более глубокого раскисления стали.

#### Закон Генри

Закон Генри выражает условие равновесия растворения газа в конденсированной (жидкой или твердой) фазе. Его формулируют так: при равновесии концентрация газа в растворе пропорциональна его парциальному давлению над раствором, т. е.

$$\frac{C}{p} = L,$$

где  $C$  — концентрация газа в конденсированной фазе;

$p$  — парциальное давление газа в газовой фазе;

$L$  — постоянная величина при постоянной температуре.

В это уравнение следует подставлять парциальные давления и концентрации, относящиеся к одной и той же форме существования вещества. Например, водород растворяется в железе в атомарном виде, поэтому уравнение равновесия процесса должно иметь вид

$$\frac{[C_{\text{H}}]}{p_{\text{H}}} = L_{\text{H}},$$

где  $[C_H]$  — концентрация атомарного водорода в железе;  
 $p_H$  — парциальное давление атомарного водорода в газовой фазе;  
 $L_H$  — константа равновесия растворимости газа.

Зависимость  $L$  от температуры выражается уравнением

$$\frac{d \ln L}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

где  $\Delta H$  — изменение энтальпии системы при растворении газа в конденсированной фазе.

### Закон Рауля

Закон Рауля указывает, что при равновесии парциальное давление пара компонента раствора над раствором при данной температуре пропорционально мольной доле этого компонента в растворе

$$p = p_0 N$$

или для реальных систем

$$p = p_0 a,$$

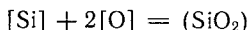
где  $p$  — парциальное давление пара компонента над раствором;  
 $N$  — мольная доля компонента в растворе;  
 $p_0$  — давление насыщенного пара над чистым компонентом;  
 $a$  — активность компонента в растворе.

## 1. Уравнения физико-химического равновесия в металлургии стали

При составлении уравнений равновесия учитывают особенности сталеплавильных систем, которые позволяют упрощать уравнения. Например, активность железа в растворе принимают равной единице, так как его содержание близко к 100%. Следовательно, значения мольной доли и коэффициента активности железа близки к единице ( $a = N_{Fe}$ ); летучести принимают равными парциальным давлениям; активности вещества, насыщающих какую-либо фазу, принимают для этой фазы равными единице, так как при равновесии упругость паров вещества, насыщающего раствор ( $p_{нас}$ ), равна упругости паров чистого вещества ( $p_0$ ) и поэтому, согласно закону Рауля, активность вещества, насыщающего раствор  $a = p_{нас} : p_0 = 1$ ; иногда в уравнения вместо активностей вводят концентрации в процентах по массе или мольных долях.

Приведем несколько примеров, поясняющих составление уравнений равновесия реакций с допустимыми упрощениями:

1. Для реакции



значение константы запишем

$$K_{Si} = \frac{a_{SiO_2}}{[a_{Si}, \%][a_O, \%]^2},$$

но так как продукты реакции получаются насыщенными кремнеземом и  $a_{\text{SiO}_2} = 1$ , то константу равновесия выражают уравнением

$$K_{\text{Si}} = \frac{1}{[\% \text{Si}] [\% \text{O}]^2}.$$

Согласно экспериментальным данным,  $K_{\text{Si}}$  однозначно зависит от температуры:

$$\lg K_{\text{Si}} = \frac{31000}{T} - 12,15.$$

2. Для реакции  $[\text{Mn}] + (\text{FeO}) = (\text{MnO}) + [\text{Fe}]$  в случае, если шлаковая фаза состоит только из FeO и MnO, пользуются уравнением равновесия

$$K_{\text{Mn}} = \frac{(\% \text{MnO})}{[\% \text{Mn}] (\% \text{FeO})}.$$

$K_{\text{Mn}}$  однозначно зависит от температуры:

$$\lg K_{\text{Mn}} = \frac{6440}{T} - 2,95.$$

Но для шлака более сложного состава приведенное значение изменится при изменении состава шлака и  $K_{\text{Mn}}$  не остается постоянным при постоянной температуре. Согласно проведенным исследованиям, его выражают следующим уравнением:

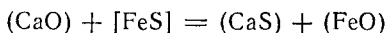
$$\lg K'_{\text{Mn}} = \lg \frac{(\% \text{MnO})}{[\% \text{MnO}] (\% \text{FeO})} = \frac{5920}{T} + 0,332 \cdot 10^{-3} T - 1,7B + 1,778B^2 - 3,026,$$

где  $B$  — количество свободной извести в шлаке:

$$B = [(\% \text{CaO}) - 0,93(\% \text{SiO}_2) - 1,18(\% \text{P}_2\text{O}_5)].$$

Величина  $K'_{\text{Mn}}$  не является константой равновесия, так как при одной и той же температуре, но с изменением состава шлака она принимает различные значения. Такие величины называют характеристиками равновесия.

При написании констант равновесия для гетерогенных реакций часто пользуются комбинированным ее выражением. Например, для реакции



константа

$$K' = \frac{(\% \text{CaS}) (\% \text{FeO})}{(\% \text{CaO}) [\% \text{FeS}]},$$

Но можно встретить и такое изображение константы этой реакции

$$K'' = \frac{N_{(\text{CaS})} N_{(\text{FeO})}}{N_{(\text{CaO})} [\% \text{FeS}]},$$

где концентрации компонентов шлака выражаются в мольных долях, а компонентов, растворенных в металле — в процентах по массе. При составлении констант равновесий реакций, протекающих на межфазной границе, пользуются правилом: концентрации компонентов, практически растворимых только в одной фазе, учитывают по этой фазе, а концентрации компонентов, растворимых и в шлаке, и в металле, учитываются по любой из фаз, что допустимо согласно закону распределения.

3. Для реакции  $[C] + [O] = \{CO\}$  условие равновесия выражают уравнением

$$K_C = \frac{p_{CO}}{[a_C, \%][a_O, \%]}.$$

По экспериментальным данным, величина  $K_C$  однозначно зависит от температуры:

$$\lg K_C = \lg \frac{p_{CO}}{[a_C, \%][a_O, \%]} = \frac{1860}{T} + 1,643.$$

Так как можно записать:

$$\begin{aligned} [a_C, \%] &= [\%C] \gamma_C; \\ [a_O, \%] &= [\%O] \gamma_O, \end{aligned}$$

то уравнение равновесия рассматриваемой реакции в процентах по массе имеет вид:

$$\lg K'_C = \lg \frac{p_{CO}}{[\%C][\%O]} = \frac{1860}{T} + 1,643 + \lg (\gamma_C \gamma_O).$$

Но в этом случае величина  $K'_C$  не является однозначной функцией температуры, так как значение произведения активностей углерода и кислорода изменяется в зависимости от содержания углерода (см. табл. 1). Поэтому  $K'_C$  в отличие от  $K_C$  называют характеристикой равновесия.

#### *Соотношение между основными термодинамическими функциями*

В термодинамике используют такие понятия, как внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$ , изохорный потенциал  $F$ , изобарно-изотермический потенциал  $Z$  и др., которые являются однозначными и непрерывными функциями параметров состояния (температуры, концентраций, давления). Главной особенностью этих характеристик является то, что их изменение в каком-либо процессе не зависит от пути, скорости и вида взаимодействия, а определяются лишь начальным и конечным состояниями системы.

Общий запас энергии вещества называют внутренней энергией. Все вещества обладают внутренней энергией  $U$ . При химических реакциях внутренняя энергия может увеличиваться в результате притока энергии извне или уменьшаться в случае перехода части энергии в окружающее пространство в виде тепла или работы. Внутреннюю энергию обычно относят к грамм-молекуле и измеряют в калориях. Если в первоначальном состоянии системы внутренняя энергия была  $U_1$ , а в конечном состоянии она стала  $U_2$ , то величину

$\Delta U = U_2 - U_1$  называют изменением внутренней энергии. Разность  $\Delta U$  считается положительной, если продукты реакции процесса содержат больше энергии, чем исходные вещества, т. е. если внутренняя энергия при процессе увеличивается.

В процессах, протекающих при постоянном давлении, удобно пользоваться функцией, называемой энтальпией (теплосодержанием) системы:

$$H = U + pV, \quad (\text{a})$$

где  $p$  — давление;  $V$  — объем.

Для твердых и жидких тел, находящихся под небольшим давлением, величина  $pV$  очень мала, и поэтому значения энтальпии и внутренней энергии практически одинаковы. Изменение энтальпии по абсолютной величине равно тепловому эффекту (по знаку они противоположны).

Изменение внутренней энергии при химических реакциях сопровождается выделением или поглощением тепла. Тепловой эффект реакции относят к определенному числу молей веществ, принимающих участие в реакции. Если при реакции тепло выделяется, то тепловой эффект считается положительным — реакция экзотермическая ( $+Q_p$ ) т. е. изменение энтальпии системы является отрицательным  $\Delta H < 0$ , а если при реакции поглощается тепло, то тепловой эффект считается отрицательным — реакция эндотермическая ( $-Q_p$ ), т. е. изменение энтальпии системы является положительным  $\Delta H > 0$ . Таким образом, существует следующая зависимость:

$$+Q_p = -\Delta H; \quad -Q_p = +\Delta H.$$

Из закона Гесса следует, что тепловой эффект химического превращения не зависит от пути, по которому протекает реакция, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

*Свободная и связанная энергии.* Согласно второму закону термодинамики, внутренняя энергия не может быть полностью превращена в работу. Часть внутренней энергии, которая не может быть превращена в работу, называют связанной энергией. Ее обозначают  $G$ . Другую часть внутренней энергии, которая превращается в работу при изохорно-изотермических процессах, называют свободной энергией и обозначают  $F$ . Отсюда

$$F = U - G \quad \text{или} \quad U = F + G. \quad (\text{b})$$

Связанная энергия является произведением температуры  $T$  на энтропию  $S$ :

$$G = TS.$$

Энтропия является емкостью тела для связанной энергии и пропорциональна его массе. Удельная энтропия, приходящаяся на единицу массы, является показателем беспорядочности и хаотичности движения атомов и молекул в веществе. Энтропию измеряют в кал/(град·моль).

Изменение свободной энергии вещества или системы при постоянном объеме определяется по уравнению

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (\text{c})$$

Функцию, указывающую на возможное направление протекания процесса в системе, находящейся при постоянной температуре и по-

стоянном давлении, называют изобарно-изотермическим потенциалом или термодинамическим потенциалом и определяют по уравнению

$$Z = H - TS$$

или

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S. \quad (d)$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала является основным показателем направления процесса, указателем предела, до которого он протекает, мерой химического сродства веществ, вступающих в реакцию при заданных соотношениях концентраций, температуры и давления, а также мерой отклонения рассматриваемой

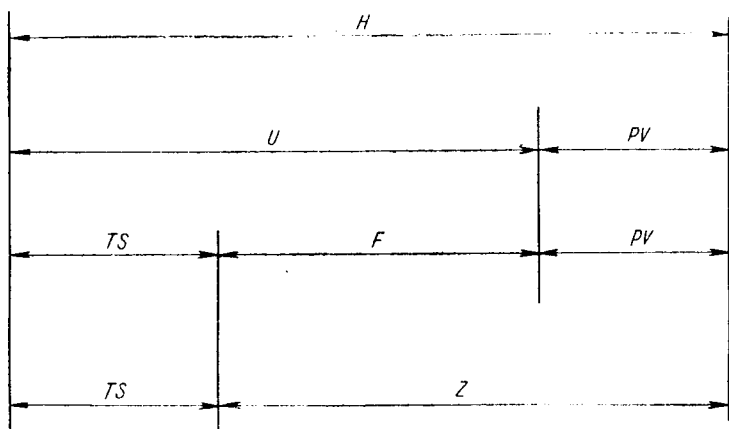


Рис. 8. Соотношения между основными термодинамическими функциями

системы от равновесия. Изобарно-изотермический потенциал измеряют в калориях и относят к грамм-атому или грамм-молекуле одного из веществ, принимающих участие в реакции.

Второй закон термодинамики устанавливает, что в изобарно-изотермических условиях самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, которые сопровождаются уменьшением изобарного потенциала системы, и что равновесию этих реакций отвечает минимальное значение потенциала.

На рис. 8 показано соотношение между основными термодинамическими функциями. Функцию  $(U - TS)$  называют изохорно-изотермическим потенциалом или свободной энергией при постоянном объеме:

$$F = U - TS.$$

Изобарно-изотермический потенциал можно выразить и так:

$$Z = U - TS + pV = F + pV.$$



Поскольку, как указывалось ранее, изменение энтальпии по абсолютной величине равно тепловому эффекту (по знаку они противоположны), можно по уравнению (d) написать:

$$\Delta Z = -(Q_p + T\Delta S).$$

Это равенство обычно используют для расчета констант равновесия реакций. Для многих веществ, принимающих участие в металлургических реакциях, значения энтропии определены. Изменение энтропии при реакции  $\Delta S$  определяют вычитанием из суммы энтропий продуктов реакции суммы энтропий исходных веществ. Подобным образом вычисляют и  $\Delta Z$ .

Для определенных реакций сталеплавильных процессов численное значение констант или характеристик равновесия находят экспериментально.

Для этой цели изучаемую систему приводят к состоянию равновесия и в это время измеряют температуру, фиксируют на основании отобранных проб концентрации или парциальные давления веществ, участвующих в реакции. По полученным данным находят зависимость искомого равновесного соотношения составляющих от температуры или, если это соотношение не является постоянным при постоянной температуре, от состава реагирующих фаз.

Однако для ряда реакций вследствие сложности постановки точного эксперимента определяют константу равновесия расчетом. При этом удобно применять значение  $\Delta Z$  для стандартного состояния веществ, принимающих участие в реакции, т. е. когда они находятся в одинаковых условиях.

В качестве стандартного принимают устойчивое при данных условиях ( $p$ ,  $T$ ) состояние вещества: для газов — обычно при парциальном давлении 1 ат, а для растворенных веществ — при концентрации, равной единице. Стандартное состояние относят к температуре 25°С и соответствующие ему термодинамические величины обозначают  $Z^0$ ,  $G^0$  и т. д.

Из физической химии известно, что многие реакции между ионами, атомами и молекулами в жидкости с простой структурой проходят с такой же скоростью, как и в газовой среде. Это указывает на то, что у большинства реакций процесса сталеварения очень большие константы скорости  $k$ , следовательно, они могут протекать быстро. Это относится не только к гомогенным, но и гетерогенным процессам.

Константы скорости химической реакции зависят не только от природы реагирующих веществ, но и от температуры. Так, в условиях, когда реакция течет при умеренной температуре, дальнейшее ее повышение на 10°С увеличивает скорость реакции в 2—4 раза, что связано с ростом значения скорости реакций при повышении температуры (в области достаточно высоких температур скорость реакции увеличивается медленнее). Вместе с тем обычно наблюдаемые в металлургии стали скорости процессов окисления и восстановления не очень велики. Это свидетельствует о том, что эти процессы регулируются не скоростью самих химических реакций, а скоростью подвода реагирующих веществ в зону реакции и отвода из нее образовавшихся продуктов реакции, т. е. регулируются диффузионными звеньями процессов.

В качестве примера можно привести реакцию окисления углерода в конвертерном и мартеновском процессах. В конвертер, где подача кислорода в зону реакции осуществляется интенсивно и где в результате перемешивания значение конвективной диффузии во много раз выше молекулярной диффузии, а также вследствие влияния поверхностных явлений, скорость окисления углерода достигает 0,3—0,5% С в минуту, тогда как эта же реакция в мартеновской ванне ввиду плохих условий доставки веществ в зону реакции в обычных условиях, без интенсификации процесса кислородом, достигает значения 0,006—0,009% С в минуту.

Полагая, что константа скорости реакции очень большая, продолжим анализ реакции



Концентрации веществ в момент течения реакции назовем действительными (с индексом «Д»).

Скорость анализируемой реакции будет

$$v = K_1 N_A^D N_B^D - K_2 N_C^D N_D^D.$$

Если разделим правую и левую части этого уравнения на  $K_2 N_A^D N_B^D$ , то получим

$$\frac{v}{K_2 N_A^D N_B^D} = \frac{K_1}{K_2} - \frac{N_C^D N_D^D}{N_A^D N_B^D} = K - \frac{N_C^D N_D^D}{N_A^D N_B^D},$$

где  $K$  — константа равновесия реакции (e).

Из последнего уравнения следует, что чем больше  $K_2$  при данной скорости  $v$ , тем меньше должно быть различие между соотношениями равновесных и действительных концентраций для обеспечения достаточной скорости реакций. Учитывая, что скорости окислительно-восстановительных процессов в сталеплавильных агрегатах не очень велики, а константы скорости для большинства реакций большие, следует полагать, что большинство реакций в сталеплавильных процессах при наличии шлака над металлом находится в состоянии, близком к равновесному. Этот вывод подтверждается опытными данными. Следовательно, при изучении отдельных реакций металлургии стали можно в ряде случаев применять законы равновесия даже тогда, когда процесс в целом не находится в равновесии и сопровождается окислением или восстановлением элементов.

Если соотношение действительных концентраций

$$\frac{N_C^D N_D^D}{N_A^D N_B^D}$$

обозначить  $K^D$  в отличие от константы равновесия, то разность  $(K - K^D)$  связана с изменением изобарного потенциала при реакции уравнением изотермы

$$\Delta Z = -RT(\ln K - \ln K^D)$$

или

$$\Delta Z = -4,575 T(\lg K - \lg K^D),$$

где  $R$  — газовая постоянная, равная 1,987 кал/(°К·моль);  
4,575 — произведение значения  $R$  на 2,303 (множитель соотношения между десятичным и натуральным логарифмом).

Ранее было отмечено, что при расчете констант равновесия принимают вещества, участвующие в реакции в стандартном состоянии, т. е. их парциальные давления или концентрации равны единице. Тогда величина  $K^D$  становится равной нулю, так как  $\lg K^D = \lg 1 = 0$ . Поэтому предыдущие уравнения принимают вид

$$\Delta Z^\circ = -RT \ln K = -4,575 T \lg K,$$

откуда

$$\lg K = -\frac{\Delta Z^\circ}{4,575T}. \quad (k)$$

Здесь  $\Delta Z^\circ$  — изменение изобарного потенциала при стандартном состоянии веществ, принимающих участие в реакции.

После подстановки в уравнение (к) значения

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$$

из уравнения (д) получим

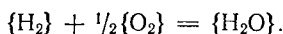
$$\lg K = -\frac{\Delta H^\circ}{4,575T} + \frac{\Delta S^\circ}{4,575}.$$

При температурах сталеплавильного процесса (1300—1700°С)  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  изменяются незначительно, и поэтому для расчетов условно берут их значение при температуре 1600°С. Тогда окончательно уравнение принимает вид

$$\lg K = -\frac{\Delta H_{1873}^\circ}{4,575T} + \frac{\Delta S_{1873}^\circ}{4,575}.$$

Пользуясь имеющимися некоторыми значениями  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  (табл. 2), расчетом определяют уравнение и окончательное значение температурной зависимости константы равновесия реакции. Этот метод определения констант равновесия реакций называется энтропийным. Существуют и другие способы определения констант равновесия.

На примере покажем, как пользуются величинами  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  для расчета константы равновесия реакции



Подставляем величины  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  в уравнение для определения константы

$$\begin{aligned} \lg K &= -\frac{\Delta H_{1873}^\circ}{4,575T} + \frac{\Delta S_{1873}^\circ}{4,575} = -\frac{-60180}{4,575T} + \frac{-13,93}{4,575} = \\ &= \frac{13150}{T} - 3,045. \end{aligned}$$

Если в табл. 2 нет величин  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  для искомой реакции, то можно воспользоваться косвенным методом, сущность которого сводится к комбинированию значений  $\Delta Z^\circ$  химических реакций путем алгебраического сложения или вычитания. Изменение  $\Delta Z$  при реакции, точно так же как и тепловой эффект реакции, зависит не от

Тепловые эффекты и изменения энтропии некоторых реакций при температурах сталеплавильных процессов

| Реакция  | $\Delta H^\circ$ , кал/моль | $\Delta S^\circ$ , кал/(моль·°C) |
|--|-----------------------------|----------------------------------|
| Газовые реакции                                      |                             |                                  |
| $\{H_2\} + 0,5\{O_2\} = \{H_2O\}$                    | -60 180                     | -13,93                           |
| $\{CO\} + 0,5\{O_2\} = \{CO_2\}$                     | -66 560                     | -20,15                           |
| $C_{\text{графит}} + 0,5\{O_2\} = \{CO\}$            | -28 100                     | +20,20                           |
| $C_{\text{графит}} + \{O_2\} = \{CO_2\}$             | -94 640                     | +0,05                            |
| $\{H_2\} + \{CO_2\} = \{H_2O\} + \{CO\}$             | + 6 380                     | +6,22                            |
| $C_{\text{графит}} + \{CO_2\} = 2\{CO\}$             | +38 460                     | +40,35                           |
| $\{H_2\} + 0,5\{S_2\} = \{H_2S\}$                    | -21 680                     | -11,81                           |
| $0,5\{S_2\} + \{O_2\} = \{SO_2\}$                    | -86 380                     | -17,30                           |
| $C_{\text{графит}} + 2\{H_2\} = \{CH_4\}$            | -21 960                     | -26,61                           |
| $2C_{\text{графит}} + \{H_2\} = \{C_2H_2\}$          | +53 200                     | +12,66                           |
| $\{H_2\} = 2\{H\}$                                   | +108 300                    | +28,80                           |
| Образование окислов                                  |                             |                                  |
| $Fe_{\text{ж}} + 0,5\{O_2\} = (FeO)_{\text{ж}}$      | - 56 830                    | -11,94                           |
| $Mn_{\text{ж}} + 0,5\{O_2\} = (MnO)_{\text{т}}$      | - 97 000                    | -21,4                            |
| $MnO_{\text{т}} = MnO_{\text{ж}}$                    | + 10 700                    | +5,2                             |
| $\{Mg\} + 0,5\{O_2\} = (MgO)_{\text{т}}$             | -176 500                    | -47,5                            |
| $\{Ca\} + 0,5\{O_2\} = (CaO)_{\text{т}}$             | -192 000                    | -49,1                            |
| $2Al_{\text{ж}} + 3/2\{O_2\} = (Al_2O_3)_{\text{т}}$ | -400 000                    | -76,6                            |
| $2Cr_{\text{т}} + 3/2\{O_2\} = (Cr_2O_3)_{\text{т}}$ | -265 050                    | -60,4                            |
| $2V_{\text{т}} + 3/2\{O_2\} = (V_2O_3)_{\text{т}}$   | -287 300                    | -54,3                            |
| $Si_{\text{ж}} + \{O_2\} = (SiO_2)_{\text{т}}$       | -217 700                    | -47,0                            |
| $Ti_{\text{т}} + \{O_2\} = (TiO_2)_{\text{т}}$       | -217 600                    | -41,9                            |
| $Zr + \{O_2\} = (ZrO_2)_{\text{т}}$                  | -256 000                    | -44,0                            |
| $Mo_{\text{т}} + \{O_2\} = (MoO_2)_{\text{т}}$       | -137 000                    | -39,4                            |
| $W_{\text{т}} + \{O_2\} = WO_{2\text{т}}$            | -139 150                    | -41,7                            |
| Образование сульфидов                                |                             |                                  |
| $Fe_{\text{ж}} + 0,5\{SO_2\} = FeS_{\text{ж}}$       | - 34 000                    | -10,4                            |
| $Mn_{\text{ж}} + 0,5\{S_2\} = MnS_{\text{т}}$        | - 68 700                    | -19,1                            |
| $\{Mg\} + 0,5\{S_2\} = MgS_{\text{т}}$               | -132 300                    | -45,7                            |
| $\{Ca\} + 0,5\{S_2\} = CaS_{\text{т}}$               | -169 600                    | -47,4                            |
| $2Al_{\text{ж}} + 3/2\{S_2\} = Al_2S_{3\text{т}}$    | - 16 440                    | -69,0                            |
| Образование нитридов                                 |                             |                                  |
| $B_{\text{т}} + 0,5\{N_2\} = BN$                     | -27 700                     | -10,4                            |
| $Al_{\text{ж}} + 0,5\{N_2\} = AlN_{\text{т}}$        | -62 300                     | -30,1                            |
| $Ti_{\text{т}} + 0,5\{N_2\} = TiN_{\text{т}}$        | -80 300                     | -20,1                            |
| $V_{\text{т}} + 0,5\{N_2\} = VN_{\text{т}}$          | -43 000                     | -21,4                            |
| $Zr + 0,5\{N_2\} = ZrN_{\text{т}}$                   | - 82 200                    | -22,0                            |
| $3Si_{\text{ж}} + 2\{N_2\} = Si_3N_{4\text{т}}$      | -208 600                    | -97,2                            |

| Реакция   | $\Delta H^\circ$ , кал/моль | $\Delta S^\circ$ ,<br>кал/(моль, $^\circ\text{C}$ ) |
|---|-----------------------------|---|
| Образование карбидов  |                             |   |
| $\{\text{Ca}\} + 2\text{C}_{\text{графит}} = \text{CaC}_2\text{T}$                  | -59 800                     | -21,6   |
| $4\text{Al}_{\text{ж}} + 3\text{C}_{\text{графит}} = \text{Al}_4\text{C}_3\text{T}$ | -35 700                     | -28,1   |
| $\text{Si}_{\text{ж}} + \text{C}_{\text{графит}} = \text{SiC}_{\text{T}}$           | -38 400                     | - 8,5   |
| $\text{Ti}_{\text{T}} + \text{C}_{\text{графит}} = \text{TiC}_{\text{T}}$           | -57 300                     | - 2,5   |
| Растворение   |                             |   |
| $\text{Ni}_{\text{ж}} = [\text{Ni}]$  | 0                           | + 9,21  |
| $\text{Mn}_{\text{ж}} = [\text{Mn}]$  | 0                           | + 9,11  |
| $\text{Co}_{\text{ж}} = [\text{Co}]$  | 0                           | + 9,26  |
| $\text{Cr}_{\text{T}} = [\text{Cr}]$  | + 4 350                     | +11,11  |
| $\text{Mo}_{\text{T}} = [\text{Mo}]$  | + 6 280                     | +12,32  |
| $\text{W}_{\text{T}} = [\text{W}]$  | + 7 640                     | +13,62  |
| $\text{Si}_{\text{ж}} = [\text{Si}]$  | - 20 010                    | + 7,46  |
| $\text{Cu}_{\text{ж}} = [\text{Cu}]$  | + 9 300                     | + 9,40  |
| $\text{V}_{\text{T}} = [\text{V}]$  | - 3 900                     | +11,07  |
| $\text{Al}_{\text{ж}} = [\text{Al}]$  | - 11 700                    | + 7,70  |
| $\text{Ti}_{\text{T}} = [\text{Ti}]$  | - 7 000                     | +11,00  |
| $\text{Zr}_{\text{T}} = [\text{Zr}]$  | - 7 000                     | +12,20  |
| $\text{C}_{\text{графит}} = [\text{C}]$   | + 8 900                     | +12,10  |
| $0,5\{\text{N}_2\} = [\text{N}]$  | + 2 580                     | - 5,02  |
| $0,5\{\text{H}_2\} = [\text{H}]$  | + 7 640                     | - 7,68  |
| $0,5\{\text{O}_2\} = [\text{O}]$  | - 27 930                    | + 0,57  |
| $(\text{FeO}) = [\text{O}] + [\text{Fe}]$   | + 28 900                    | +12,51  |
| $0,5\{\text{S}_2\} = [\text{S}]$  | - 31 520                    | - 5,27  |
| $2\{\text{CO}\} = [\text{C}] + \{\text{CO}_2\}$                                     | - 29 950                    | -28,24  |
| $\{\text{H}_2\text{O}\} = [\text{O}] + \{\text{H}_2\}$                              | + 32 250                    | +14,50  |
| $\{\text{H}_2\text{O}\} = 2[\text{H}] + [\text{O}]$                                 | + 47 530                    | - 0,86  |
| $\{\text{CO}_2\} = [\text{O}] + \{\text{CO}\}$                                      | + 38 050                    | -20,72  |
| $\{\text{CO}\} = [\text{C}] + [\text{O}]$   | + 8 510                     | - 7,52  |
| $(\text{MnO}) = [\text{Mn}] + [\text{O}]$   | + 58 400                    | +25,98  |
| $(\text{SiO}_2) = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$  | +141 830                    | +55,60  |
| $(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2[\text{Cr}] + 3[\text{O}]$                              | +189 960                    | +84,33  |
| $(\text{V}_2\text{O}_3) = 2[\text{V}] + 3[\text{O}]$                                | +196 600                    | +78,18  |
| $\{\text{H}_2\text{S}\} = [\text{S}] + \{\text{H}_2\}$                              | - 9 840                     | + 6,54  |
| $\{\text{SO}_2\} = [\text{S}] + 2[\text{O}]$  | - 1 340                     | +12,81  |

пути реакции, а лишь от начального и конечного состояния. Это позволяет находить  $\Delta Z$  одной реакции по значениям  $\Delta Z$  составляющих ее реакций, осуществляя с ними такие же операции, как с обычными алгебраическими выражениями.

Уравнение изменения изобарного потенциала применимо и к процессам растворения вещества в расплаве, изменению агрегатного состояния и другим процессам, сопровождающимся поглощением или выделением тепла.

#### *Интенсивность окисления элементов в сталеплавильной ванне*

Выше было отмечено, что мерой величины химического сродства веществ является стандартное изменение термодинамического потенциала. При образовании окисла какого-либо элемента изменение изобарно-изотермического потенциала характеризует количество полезной работы, которое необходимо затратить для отделения кислорода от элемента ( $A_{\max} = -\Delta Z^0$ ). Более высокому значению отрицательной величины  $-\Delta Z$  соответствует более прочная связь кислорода с элементом. Значения  $\Delta Z$  для реакций образования окислов различных элементов (они имеют отрицательный знак) подсчитаны и их изменение показано на рис. 9.

Анализ формы кривых на рис. 9 указывает, что если в сталеплавильную ванну при данной температуре и атмосферном давлении поступил кислород, то с ним будут взаимодействовать все элементы, находящиеся в ванне. Однако интенсивность взаимодействия кислорода с разными элементами будет неодинаковой. Она зависит от концентрации элементов и прочности их связи с кислородом, на которую указывает значение  $\Delta Z$ . Например, при температуре  $1600^\circ\text{C}$  прочность окислов увеличивается последовательно соответственно данному ряду элементов: As, Cu, Ni, Co, Mo, W, Fe, Cr, Mn, B, V, Si, C, Ti, Al, Zr, Mg, Ca, Be.

Преобладающим элементом в сталеплавильной ванне является железо. Рассмотрим на рис. 9 расположение линии FeO относительно линий для других окислов. Если в ванну, например, при температуре  $1600^\circ\text{C}$  поступает кислород и в ванне, кроме железа, имеются элементы, окислы которых по прочности располагаются при этой температуре выше линии FeO, то эти элементы будут соединяться с поступившим в ванну кислородом с гораздо большей интенсивностью, чем железо.

Окислы, линии которых располагаются ниже линии FeO, менее прочны и элементам, формирующим эти окислы (W, Mo, Co, Ni, Cu, As), при «распределении» поступившего в ванну кислорода достается лишь незначительная его доля. Если допустить, что эта доля кислорода смогла бы сформировать окислы названных элементов, то вследствие их непрочности они обязательно при этой температуре должны были бы разрушаться элементами, линии окислов которых располагаются над ними.

Следовательно, чем больше абсолютное отрицательное значение  $\Delta Z$  окисла, тем с большей интенсивностью будет окисляться в ванне элемент, формирующий данный окисел, т. е. на долю этого элемента будет расходоваться большая доля поступившего кислорода. Очень важно, чтобы абсолютное отрицательное значение изменения изобарного потенциала для FeO всегда было меньше, чем для других элементов, обычно присутствующих в сталеплавильной ванне. Тогда угар железа будет меньшим.

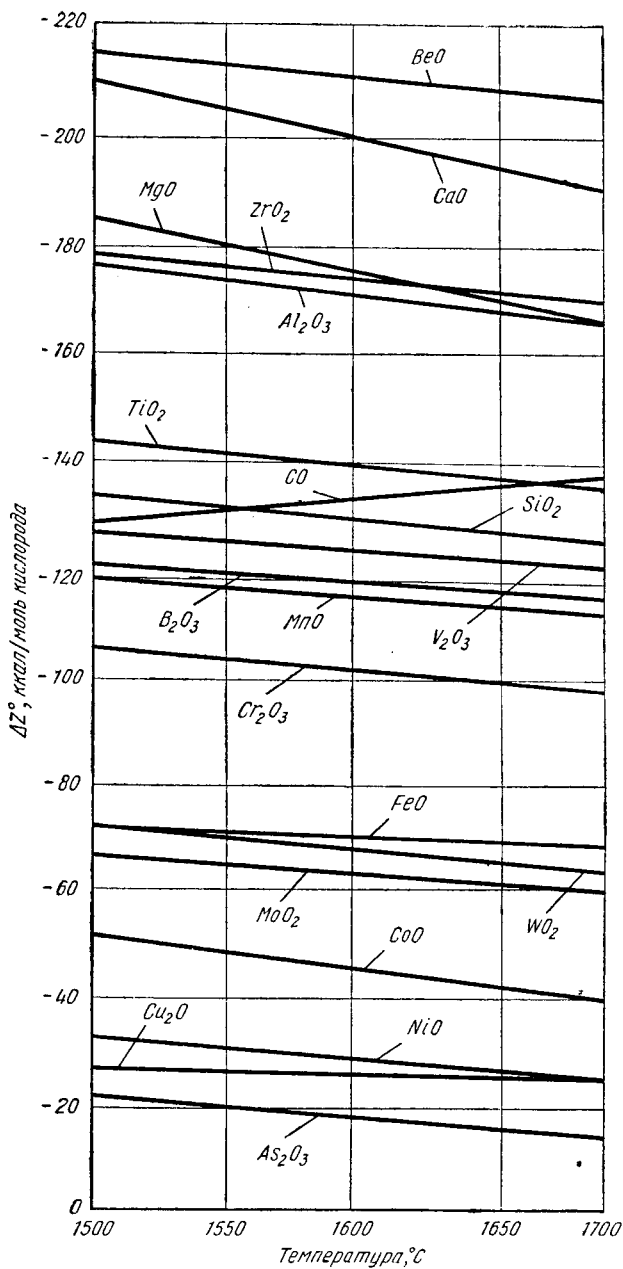


Рис. 9. Стандартные изменения изобарного потенциала при образовании окислов

Условия распределения кислорода между элементами при одних и тех же значениях температуры и активности закиси железа в шлаке могут существенно изменяться при изменении значений коэффициентов активности образующихся окислов. Как правило, чем меньше коэффициент активности данного окисла в шлаке, тем с большей интенсивностью будет окисляться в ванне элемент, формирующий данный окисел. Так, например, в основных шлаках вследствие образования  $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$  и  $(\text{CaO})_4\text{P}_2\text{O}_5$  лишь в незначительных количествах в результате термической диссоциации находятся в свободном состоянии  $\text{SiO}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Значения их коэффициентов активности малы и, следовательно, кремний и фосфор в основном процессе окисляются сравнительно быстро и с максимальной полнотой. В кислом мартеновском шлаке, в котором содержание  $\text{SiO}_2$  велико и превышает предел насыщения, коэффициент активности  $\text{SiO}_2$  большой. Поэтому окисление кремния проходит вяло, и никогда концентрация кремния в ванне не снижается менее 0,05—0,08 %.

## 2. Поверхностные явления при производстве стали

Поверхностные явления во время плавки стали на границах фаз (газовая, шлаковая, металлическая, огнеупоры) играют весьма важную роль. Поэтому рассмотрим подробно некоторые понятия, характеризующие поверхностные явления.

### *Удельная свободная поверхностная энергия*

При увеличении поверхности жидкости затрачивается работа против сил молекулярного сцепления и в связи с этим увеличивается свободная энергия системы. Увеличение свободной энергии, отнесенное к  $1 \text{ см}^2$  образующейся поверхности раздела между рассматриваемым веществом и какой-либо другой фазой (насыщенным паром этого вещества, воздухом и др.), называют удельной свободной поверхностной энергией  $\sigma$ , эрг/см<sup>2</sup>. Иногда пользуются понятием поверхностного натяжения, подразумевая при этом силы, тангенциально направленные по поверхности тела, а при рассмотрении поверхностных явлений на границе двух конденсированных фаз пользуются термином «межфазное натяжение».

Равнодействующая сил поверхностного натяжения, отнесенная к единице длины, носит название коэффициента поверхностного натяжения (дин/см).

Удельная свободная поверхностная энергия жидкости зависит от ее состава и температуры. Для железа и его сплавов в отличие от ряда других металлов  $\sigma$  увеличивается с повышением температуры. Однако в диапазоне температур сталеплавильного процесса решающее влияние на значение  $\sigma$  расплавленного металла и шлака оказывает их состав.

Величина поверхностного натяжения зависит не только от физических свойств жидкости, но и от природы среды, с которой она граничит и которая влияет на частицы жидкости, располагающиеся в соприкасающемся слое.

Из ряда примесей, обычно сопутствующих железу и его сплавам, фосфор, сера и кислород оказывают наиболее сильное влияние на удельную свободную поверхностную энергию; с повышением их со-



держания  $\sigma_{м-г}$  расплава понижается. Увеличение содержания углерода в железном расплаве также приводит к понижению значения  $\sigma_{м-г}$ . Это влияние углерода усиливается при наличии в расплаве серы (рис. 10).

На основании многочисленных экспериментов установлены значения удельной свободной поверхностной энергии жидкого основного и кислого шлаков на границе с газовой фазой; они составляют  $\sigma_{ш-г} = 500 \div 600$  и  $300 \div 400$  эрг/см<sup>2</sup>. Выяснено, что при увеличении

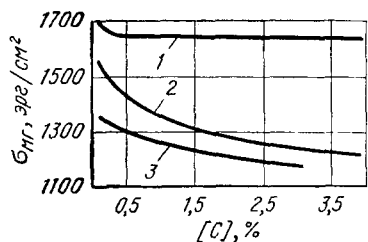


Рис. 10. Влияние углерода на удельную свободную поверхностную энергию железного расплава, содержащего серу, %:

1 — 0,035—0,070% С; 0,006% Р; 0,004% S; 2 — карбонильное железо (0,03% S); 3 — 0,09% С; 0,026% S; 0,025% Р

в основном шлаке компонентов MnO, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> значение  $\sigma_{ш-г}$  уменьшается. Способствует также уменьшению значения  $\sigma_{ш-г}$  снижение в шлаке содержания компонентов CaF<sub>2</sub>, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Межфазная удельная поверхностная энергия (межфазное натяжение) на границе металл—шлак  $\sigma_{м-ш}$  еще недостаточно изучена. По правилу Антонова межфазное натяжение на границе двух жидкостей должно быть равно разности поверхностных натяжений этих фаз на границе с газовой фазой. Это правило, вероятно, справедливо при полном взаимном смачивании этих двух жидкостей.

Значение  $\sigma_{м-г}$  зависит от концентрации примесей в стали и колеблется от 1100 до 1600 эрг/см<sup>2</sup>, увеличиваясь по мере увеличения чистоты стали от примесей.

Вблизи точки кристаллизации жидкой стали значение межфазной энергии (имеется в виду граница выпавших кристаллов с жидким еще не закристаллизовавшимся металлом) примерно  $\sigma_{м_ж-м_гв} = 20 \div 40$  эрг/см<sup>2</sup>, т. е. гораздо меньше, чем межфазное натяжение шлака на границе с металлом.

От поверхностных свойств шлака зависит его вспенивание. Это явление имеется и в кислородно-конвертерной и в мартеновской ваннах. От свойств шлака зависит способность скатывания его с металла во время кипения, что обуславливает более интенсивный переход газов в металл из атмосферы рабочего пространства.

### Смачивание

Если вылить небольшое количество жидкости на какую-либо поверхность, то жидкость образует каплю или растекается по поверхности. В случае сохранения равновесия поверхностных натяжений (рис. 11, а) будет сформирована капля. Как видно из направления действия сил поверхностных натяжений, при равновесии

$$\sigma_{ВГ} = \sigma_{АВ} + \sigma_{АГ} \cos \theta,$$

где  $\sigma_{BG}$  — коэффициент поверхностного натяжения на границе  $B$  (фаза, на поверхность которой налита жидкость) и  $\Gamma$  (газовая фаза, окружающая каплю);  
 $\sigma_{AB}$  — коэффициент поверхностного натяжения на границе  $A$  (фаза жидкости, формирующая каплю) и  $B$  (фаза, на поверхность которой налита жидкость);  
 $\sigma_{AG}$  — коэффициент поверхностного натяжения на границе фаз  $A$  и  $\Gamma$ ;  
 $\theta$  — краевой угол смачивания, характеризующий степень растекаемости жидкости.

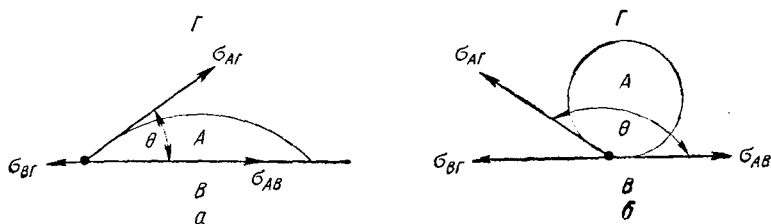


Рис. 11. Равновесие поверхностных натяжений при образовании капли

Из приведенного уравнения следует, что

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{BG} - \sigma_{AB}}{\sigma_{AG}}.$$

Краевой угол не зависит от размеров капли, а зависит от природы поверхности раздела. Значение краевого угла  $\theta$  может меняться от  $0$  до  $180^\circ$ . Когда  $\theta=0$ , это соответствует полному смачиванию фазой  $A$  (жидкостью) фазы  $B$  (поверхности, на которую налита жидкость) и значение  $\cos \theta=1$ , т. е.

$$\sigma_{BG} - \sigma_{AB} = \sigma_{AG}$$

или

$$\sigma_{BG} = \sigma_{AG} + \sigma_{AB}.$$

Когда же  $\theta=180^\circ$ , то это указывает на полную несмачиваемость жидкостью  $A$  поверхности  $B$ , и значение  $\cos \theta=-1$ , т. е.

$$\sigma_{BG} - \sigma_{AB} = -\sigma_{AG}$$

или

$$\sigma_{BG} = \sigma_{AB} - \sigma_{AG}.$$

В промежуточных случаях имеется частичное смачивание при  $0^\circ < \theta < 180^\circ$  и чем ближе значение  $\theta$  к нулю, тем полнее будет смачивание фазой  $A$  поверхности  $B$ .

Если коэффициент поверхностного натяжения на границе твердое тело — газ  $\sigma_{BG}$  больше, чем на границе твердое тело — жидкость  $\sigma_{AB}$ , то твердое тело будет смачиваться данной жидкостью. Условие смачиваемости определяется неравенством  $\sigma_{BG} > \sigma_{AB}$ . При этом  $\cos \theta > 0$ , и краевой угол будет острым.

Если коэффициент поверхностного натяжения на границе твердое тело — жидкость  $\sigma_{AB}$  больше, чем на границе твердое тело—газ  $\sigma_{BG}$ , то жидкость растекаться не будет (рис. 11, б). Условие это определяется неравенством  $\sigma_{AB} > \sigma_{BG}$ . При этом  $\cos \theta < 0$ , и краевой угол тупой.

Поверхность подины мартеновской печи отличается шероховатостью, что связано с наличием многочисленных выступов и впадин на огнеупорной кладке или заправленной футеровке. Кроме того, между сростками кристаллов огнеупоров имеются микропоры, трещинки, капиллярные каналы. Эти участки поверхности подины играют решающую роль в процессе зарождения пузырьков СО при реакции окисления углерода.

Огнеупорные материалы основной или кислой подины плохо смачиваются металлом. Из данных табл. 3 видно, что даже на ошлакованном магнезите краевой угол смачивания составляет более 90°. Это указывает на то, что на поверхности подины имеются поры, каналы, впадины, которые не заполняются металлом.

Таблица 3

Краевые углы смачивания, град

| Жидкость                             | Подкладка                                   | Температура, °С | Краевой угол смачивания $\theta$ , град. |
|--------------------------------------|---|-----------------|--|
| Армко-железо                         | Кварц                                       | 1530—1600       | 108—115                                  |
|                                      | Глинозем                                    | 1530—1600       | 139                                      |
|                                      | Магнезит                                    | 1530—1600       | 126                                      |
|                                      | Магнезит, ошлакованный окислительным шлаком | 1530—1600       | 100—107                                  |
| Карбонильное железо с 0,07% С        | Глинозем                                    | 1560            | 141                                      |
|                                      | Плавленая магнезия                          | 1560            | 139                                      |
| Техническое железо 0,09% С, 0,09% Mn | Плавленая магнезия                          | 1560            | 121                                      |
| Окислительный шлак                   | Магнезит                                    | 1600            | 0  |
|                                      | Твердое железо                              | 1450—1520       | 55                                       |
|                                      | Жидкое железо                               | 1530—1560       | 90                                       |

При плавке стали в лаборатории в глазурованных кварцевых тиглях было продемонстрировано влияние шероховатости стенок сосуда. До тех пор, пока не соскребли в некоторых местах на донышке и стенках тигля стеклянной палочкой глазурованную поверхность, кипение не начиналось. Хотя по насыщенности кислородом значение  $m = [C][O]$  в металле в 10—15 раз выше равновесного.

## Адгезия

Адгезией (прилипанием) называют явление сцепления соприкасающихся фаз на границе раздела, обусловленное действием межмолекулярных сил притяжения. Количество энергии, которую необходимо затратить, например, для отделения шлака от металла на поверхности раздела, равной  $1 \text{ см}^2$ , равно разности между суммой свободных поверхностных энергий металла и шлака на границе с газовой фазой после отделения и свободной поверхностной межфазной энергией между ними до разделения. Удельная работа адгезии определяется уравнением

$$W_{\text{м-ш}} = \sigma_{\text{ш-г}} + \sigma_{\text{м-г}} - \sigma_{\text{м-ш}} \text{ эрг/см}^2.$$

По рис. 11 ( $B$  — металл,  $A$  — шлак,  $G$  — газ), это уравнение можно переписать так:

$$W_{\text{м-ш}} = \sigma_{AG} + \sigma_{BG} - \sigma_{AB} \text{ эрг/см}^2.$$

Решая это уравнение совместно с уравнением, приведенным ранее для выяснения равновесия поверхностных натяжений для капли при смачивании:

$$\sigma_{BG} = \sigma_{AB} + \sigma_{AG} \cos \theta,$$

получим

$$W_{\text{м-ш}} = \sigma_{AG} + \sigma_{AB} + \sigma_{AG} \cos \theta - \sigma_{AB} = \sigma_{AG} (1 + \cos \theta_{AG}) \text{ эрг/см}^2.$$

По этому последнему уравнению можно примерно определить энергию, необходимую для отделения шлака от металла, т. е. работу адгезии для основного шлака (принимая  $\sigma = 550 \text{ эрг/см}^2$  и  $\theta = 45^\circ$ ):

$$W_{\text{м-ш}} = 550(1 + 0,707) = 935 \text{ эрг/см}^2;$$

для кислого шлака (принимая  $\sigma = 350 \text{ эрг/см}^2$  и  $\theta = 45^\circ$ )

$$W_{\text{м-ш}} = 350(1 + 0,707) = 595 \text{ эрг/см}^2.$$

Умеренная адгезия шлака к металлу может быть и желательна для уменьшения скатывания шлака с поверхности металла при кипении, но чрезмерная величина адгезии, как, например, при электродуговой плавке на карбидных шлаках, приводит к прилипанию шлака к металлу, загрязнению его шлаковыми включениями. Такие шлаки располагаются над металлом с малым углом  $\theta$  ( $5-10^\circ$ ) и между ними и металлом возникает небольшое межфазное натяжение ( $200-300 \text{ эрг/см}^2$ ). Это особенно опасно при выплавке качественной стали, например шарикоподшипниковой. Единственной мерой борьбы с этим нежелательным свойством является перевод карбидного шлака в белый шлак путем выработанных технологических приемов ведения плавки.

Свойством шлака прилипать к металлу объясняют трудность полного его отделения при скачивании с целью дефосфорации и десульфурации стали. Часть металла при этом теряется.

Со свойством адгезии в известной степени связано укрупнение неметаллических включений, взвешенных в металле, и их ассимиляция шлаком. В литературных источниках отмечают, что укрупнение жидких шлаковых включений в металле термодинамически тем более возможно, чем меньше величина адгезии металла к включени-

ям, т. е. чем больше угол смачивания включений металлом и чем больше межфазное натяжение на границе металл — включение.

Ассимиляция шлаковым покровом включений, выплывающих из металла на контактную поверхность металл — шлаковый покров, зависит также от поверхностных свойств включений. Чем больше межфазная удельная энергия на границе металл—включение и чем больше адгезия шлакового покрова к включениям, т. е. чем меньше межфазное натяжение на границе включение—шлаковый покров, тем легче включения втягиваются покровом шлака и ассимилируются им. Наоборот, шлаковый покров, плохо смачивающий включения, не может их ассимилировать. Включения, как упругие мячики, отталкиваются от поверхности шлакового покрова при прикосновении к нему и остаются взвешенными в поверхностном слое металла близко от шлакового покрова. Такое явление наблюдают, например, при плавке стали в кислой мартеновской печи кремневосстановительным процессом на маломарганцовистых и очень вязких шлаках. В больших мартеновских печах с глубокой ванной вследствие низкой скорости окисления углерода под покровом шлака создается зона, в которой шлак и металл перемешаны. Вязкий шлаковый покров не может ассимилировать шлаковые частицы из указанной зоны.

### *Когезия*

Когезией называют явление сцепления соседних участков тела под воздействием межмолекулярных сил притяжения. Для разрыва тела потребуется затрата энергии (работа когезии), чтобы преодолеть эти силы сцепления, так как явление когезии характеризуется сопротивлением частиц жидкости к образованию новой поверхности раздела. Если столб жидкости  $A$  сечением  $1 \text{ см}^2$  разорвать в каком-либо месте, то образуются две поверхности контакта с газовой фазой по  $1 \text{ см}^2$ . На образование каждой из этих поверхностей должна быть затрачена энергия, равная  $\sigma_{ДГ}$ . Следовательно, работа когезии для разрыва столба жидкости в одном месте на две части равна  $2\sigma_{ДГ}$  эрг/см<sup>2</sup>.

В конвертерных процессах, когда подаваемый воздух или кислород разрывает столб металла на многочисленные капли, совершается работа когезии, которую следует учитывать при теоретических разработках этого процесса.

Необходимо отметить, что приведенные выше примеры влияния поверхностных свойств различных фаз указывают лишь на термодинамическую возможность ассимиляции включений шлаковым покровом. Однако кинетические условия, обеспечивающие удаление включений, играют гораздо большую роль. Они не только связаны с поверхностными явлениями, но и зависят от вязкости шлакового покрова, интенсивности перемешивания фаз, растворимости компонентов включений в шлаковом покрове, подвижности молекул в поверхностном слое шлакового покрова, природы ионных взаимодействий на границе включение—шлаковый покров и т. п.

### *Скорость реакций в сталеплавильной ванне*

Скорость химической реакции определяется изменением концентрации какого-либо из реагентов в единицу времени. В однородной (гомогенной) среде она зависит от числа эффективных соударений реагирующих в единицу времени частиц, обладающих запасом энергии, равной или превышающей энергию активации  $E$ . Вероятно, чис-

ло соударений пропорционально числу частиц в единице объема реакционной зоны, и поэтому скорость реакции в каждый момент пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Большая скорость собственно химического взаимодействия реагентов определяется массопереносом веществ и температурой процесса. С повышением температуры увеличивается доля частиц с запасом энергии, превышающим энергию активации

$$\frac{Z}{Z_0} = e^{\frac{-E}{KT}},$$

где  $Z$  — число активных соударений;

$Z_0$  — общее число соударений;

$E$  — энергия активации;

$T$  — температура;

$K$  — постоянная Больцмана, равная  $1,3805 \cdot 10^{-16}$  эрг/град.

Скорость сложного гетерогенного процесса (к таким относятся большинство реакций в сталеплавильной ванне), обычно состоящего из нескольких стадий, определяется скоростью наиболее медленно протекающей его стадии, а не скоростью самой химической реакции, которая, как было показано ранее, протекает с очень большой скоростью. Следовательно, скорость реакции будет определяться диффузионными процессами подвода реагентов в зону реакции и отвода из нее образовавшихся продуктов реакции.

Перенос вещества в объеме жидкости осуществляется под действием молекулярной диффузии, обусловленной тепловым движением молекул и конвективной диффузией, вызванной конвекционными потоками, всегда существующими в реальной жидкости. Вследствие небольшого значения коэффициента молекулярной диффузии (при  $1500^\circ\text{C}$  он равен  $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с) обеспечивается лишь очень низкая ее скорость.

Поэтому большое значение в подводе реагентов к зоне реакции и отводе продуктов реакции имеет конвективная диффузия, большая величина поверхности, через которую подводятся и отводятся вещества, минимальная вязкость фаз, через которые проходят вещества и малое сопротивление на межфазных границах. При благоприятных условиях реакция ускоряется.

Еще больше ускоряется реакция, если фазы перемешиваются. В этом случае решающую роль для эффективных встреч частиц будет играть турбулентная диффузия. Скорость турбулентной диффузии значительно больше молекулярной диффузии.

При перемешивании мартеновской ванны дузьями окиси углерода увеличивается массоперенос. Имеются данные о том, что коэффициент турбулентной диффузии в зависимости от скорости окисления углерода достигает 82 см<sup>2</sup>/с. В конвертерных процессах коэффициент турбулентной диффузии значительно увеличивается, что подтверждается более высокими скоростями окисления углерода в конвертерах (до 0,5% С/мин) по сравнению со скоростями окисления в мартеновской ванне (0,008—0,010% С/мин). Такое ускорение реакции связано с особенностями технологии процесса — шлак и металл во время плавки раздробляются, что во много раз увеличивает поверхность контакта для реакций, и повышается роль поверхностных явлений. Подвод кислорода в металл струями также во много

раз увеличивает поверхность контакта, что вместе с барботажем ванны, вызванным пузырьками окиси углерода и самой продувкой, ускоряют транспортировку и встречи реагирующих веществ и повышают скорость реакции.



## ГЛАВА III

### ШЛАКИ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

В процессе выплавки стали исключительно велика роль шлака. Химические реакции между шлаком и металлом направлены в сторону достижения равновесия. Поэтому состав металла к концу плавки во многом определяется составом шлака. От химического состава шлака зависят его физические свойства — вязкость, теплопроводность, поверхностное натяжение. Эти свойства шлака влияют на интенсивность размывания огнеупорной футеровки конвертера или подины мартеновской печи и растворения ее в шлаке; интенсивность теплопередачи от факела к ванне в мартеновской печи, от чего зависит скорость нагрева ванны и производительность печи; скорость поступления в мартеновскую ванну кислорода, а следовательно, скорость окисления примесей. В зависимости от этих свойств шлак может быть лучшим или худшим защитным покровом, предохраняющим от поглощения жидкой ванной азота, водорода, серы из факела в рабочем пространстве мартеновской печи.

#### *Роль шлака в процессе плавки*

Рассмотрим на примере мартеновской плавки роль шлака в различные ее периоды. Так как для каждого из них условия кислородопоглощения ванной различны, то шлак должен быть регулятором направления процесса в сторону окисления или восстановления; создавать наиболее благоприятные условия для рафинирования металла от вредных примесей; адсорбировать всплывающие окислы примесей из металлической ванны; создавать условия, обеспечивающие минимальные потери железа и других ценных компонентов ванны; обладать вязкостью, обеспечивающей свободное выделение газов при кипении ванны.

Шлак образуется из окислов компонентов металлической части шихты, флюсов и руды, футеровки агрегата, загрязнений металлической шихты (земли, песка).

По свойствам шлакообразующие компоненты могут быть разбиты на три категории (табл. 4).

Основное влияние на свойства шлака оказывают окислы  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$ . Содержание в шлаке окислов железа, в частности  $\text{FeO}$ , в свободном (не связанном химически) состоянии определяет его активность, т. е. окислительную способность.

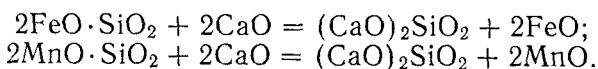
Таблица 4

Составные компоненты  
мартевского шлака

| Окислы                 |                       |                         |
|------------------------|-----------------------|-------------------------|
| кислотные              | основные              | амфотерные              |
| $\text{SiO}_2$         | $\text{CaO}$          | $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{MgO}$          | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| $\text{TiO}_2$         | $\text{FeO}$          | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ |
| $\text{V}_2\text{O}_5$ | $\text{MnO}$          | $\text{V}_2\text{O}_3$  |
|                        | $\text{Na}_2\text{O}$ |                         |
|                        | $\text{K}_2\text{O}$  |                         |

Изменение состава шлака по ходу процесса. В связи с тем, что весь кремний и большая часть марганца, находящиеся в шихте, окисляются в начальной стадии плавки, а введенная в шихту известь попадает в шлак постепенно, основными составляющими первичного шлака являются  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{SiO}_2$ . В шлаках первичного периода главную роль играют силикатные образования железа и марганца с низкой точкой плавления. Однако в случае основного процесса в шлак уже в самом начале переходят окислы фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$  сначала в виде трифосфата железа  $(\text{FeO})_3\text{P}_2\text{O}_5$ , а затем и тетрафосфата кальция  $(\text{CaO})_4\text{P}_2\text{O}_5$ .

Известь, концентрация которой нарастает в шлаке, вытесняет из силикатов окислы железа и марганца, образуя ряд силикатов кальция:



В шлаках основного процесса по ходу плавки нарастает концентрация  $\text{CaO}$ , причем минералогический состав шлаков усложняется (рис. 12).

Наряду с образованием в основных шлаках силикатов железа и кальция в них могут образовываться соединения  $\text{CaO}$  с окислами железа — феррит кальция, а также  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и другие компоненты, способные давать химические соединения.



Суждения о минералогическом составе шлаков основаны на изучении шлаков в их твердом состоянии. Современное же представление о шлаках дает картину полной или частичной диссоциации некоторых химических соединений в состоянии расплава.

Прием рассмотрения строения шлаков как молекулярного раствора окислов использован главным образом для количественной оценки взаимодействия шлака с металлом, и для этой цели делали ряд допущений о составе окислов. Например, Шенк допускал существование та-

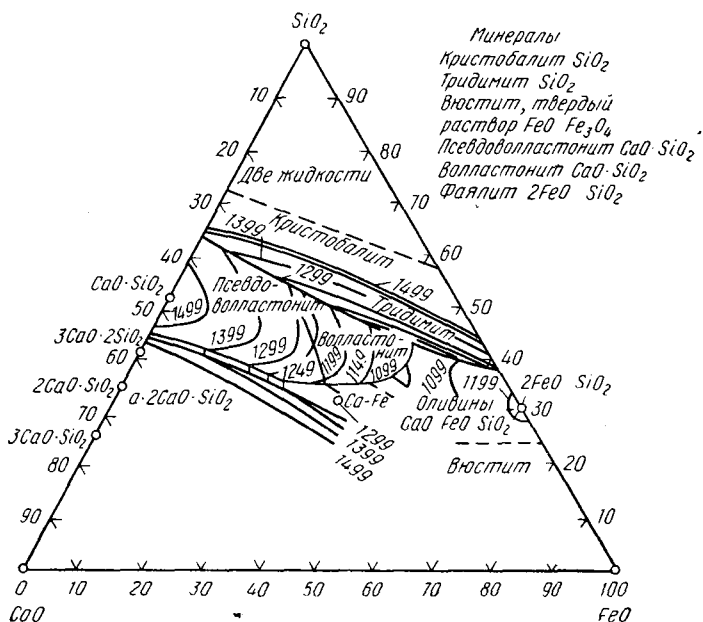


Рис. 12. Диаграмма состояния  $FeO—CaO—SiO_2$

ких соединений в основном шлаке, как  $Fe_2SiO_4$ ,  $Mn_2SiO_4$ ,  $CaSiO_3$ ,  $Ca_4P_2O_8$ ,  $Ca_3Fe_3O_7$ .

Но, согласно учению Н. С. Курнакова, из диаграммы состояния системы  $CaO—SiO_2$  (рис. 13) следует, что более вероятно существование в расплавленном шлаке  $Ca_2SiO_4$ , а не  $CaSiO_3$ , так как соединение  $Ca_2SiO_4$  характеризуется острым максимумом на линии ликвидуса, а соединение  $CaSiO_3$  — пологим максимумом. Известно,

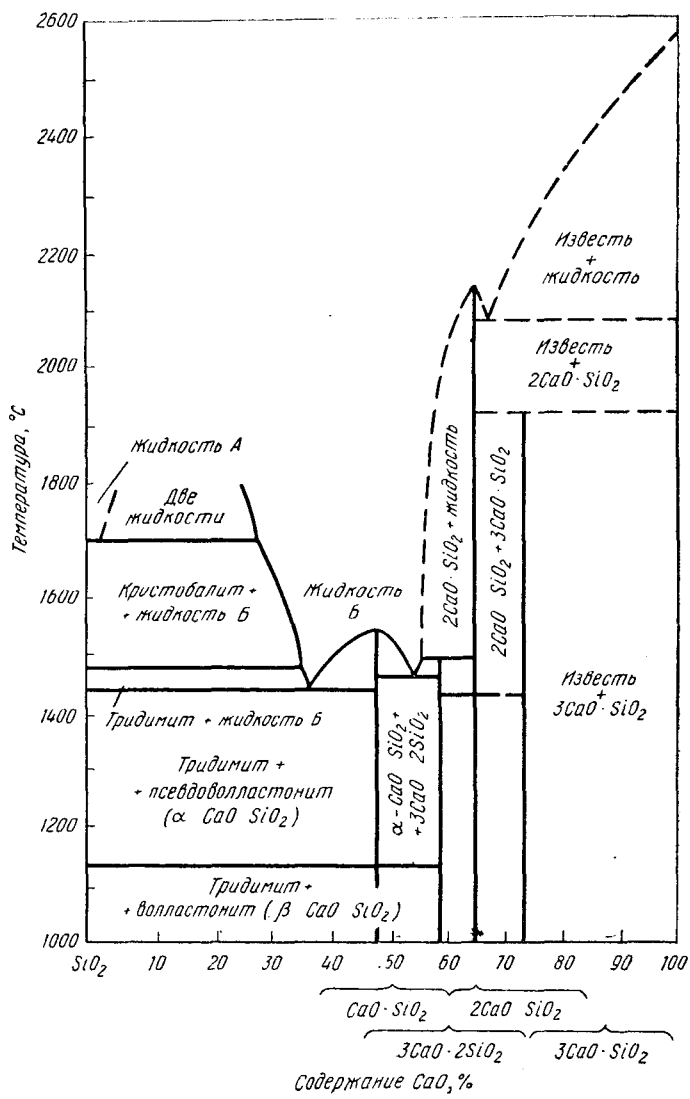


Рис. 13. Диаграмма состояния системы  $\text{SiO}_2$ — $\text{CaO}$

что чем ближе максимум на линии ликвидуса, тем сильнее диссоциирует соответствующее соединение.

Чипмен и его сотрудники допускали, что  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$  обладают одинаковыми свойствами, что они частич-

но связаны в молекулы с  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а часть их находится в свободном состоянии. Произвольно допускают существование двойных молекул  $(\text{R}_2\text{SiO}_4)_2$  и  $(\text{RSiO}_3)_2$ . При этом  $\text{CaF}_2$  и  $\text{FeO}$  рассматривают как нейтральные составляющие, находящиеся в свободном состоянии.

Процесс шлакообразования можно рассматривать как процесс нейтрализации кислотных оксидов основными с образованием солей.

Таким образом, химическая теория шлаков позволяет формально правильно описывать протекающие реакции между шлакообразующими и металлом и осуществлять термодинамические расчеты. На этой основе была создана теория сталеплавильных процессов, и металлурги получили возможность сознательно управлять плавкой.

Но в то же время химическая теория шлака подменяла физическую сущность явлений, протекающих в шлаковом расплаве, и поэтому даже самое лучшее соответствие расчетных величин опытным данным не могло служить свидетельством правильности структурной модели жидкого шлакового расплава. Ряд установленных фактов, такие как электролиз расплавленных шлаков, данные об электропроводности в сопоставлении с вязкостью, результаты по рентгеноструктурному анализу твердых шлаков, свидетельствует о значительной электролитической диссоциации шлаков.

Согласно ионной теории, окислы, их соединения и сульфиды в шлаке находятся в диссоциированном состоянии: окислы и сульфиды диссоциируют на соответствующие катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и анионы  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ; соединения окислов (силикаты, фосфаты, ферриты, алюминаты) — на соответствующие катионы и сложные анионы  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Следовательно, жидкий шлак представляется расплавом, состоящим из простых катионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , анионов  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AlO}_3^{3-}$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{FeO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ , а также комплексных анионов  $\text{K}_x\text{O}_y$  различной сложности.

В кислых шлаках содержится много кремнезема. В основных шлаках образуются наиболее простые кремнекислородные группы  $\text{SiO}_4^{4-}$ , в которых один атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода (отношение  $\text{O}:\text{Si}=4$ ). Но в кислых шлаках в результате объединения таких групп формируются более сложные кремнекислородные агрегаты типа  $\text{Si}_x\text{O}_y^{2-}$ , например  $(\text{SiO}_3^{2-})$ ,  $(\text{Si}_3\text{O}_9^{6-})$ ,  $(\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-})$ ,  $(\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-})$ , в которых отношение  $\text{O}:\text{Si}$  равно 3 или 2,5.

Совершенный ионный раствор должен удовлетворять следующим требованиям: раствор должен состоять только из ионов; бли-

жайшим соседом любого иона всегда должна быть противоположно заряженная частица; одноименно заряженные ионы полностью равноценны в отношении их взаимодействия с соседями. В таком растворе активность каждого из ионов равна его ионной доле. Например, активность закиси железа в совершенном ионном растворе равна произведению ионных долей катионов железа и анионов кислорода:

$$a_{\text{FeO}} = N_{\text{Fe}^{2+}} \cdot N_{\text{O}^{2-}}.$$

В реальных шлаках эти требования вряд ли могут выполняться, особенно третье, ибо различные ионы неодинаковы по размерам и, следовательно, при одинаковых электрических зарядах силы взаимодействия между противоположно заряженными частицами будут различными. С уменьшением размеров частиц увеличиваются силы взаимодействия между ними.

Если концентрация растворенных элементов в жидком железе мала и активность можно приблизительно оценивать их процентным содержанием, то активность растворителя принимают равной единице. Незвестными в уравнениях являются активности равноименных ионов в шлаке.

На современном уровне развития ионная теория шлаков не позволяет еще рассматривать процессы взаимодействия шлака с металлом без применения эмпирических коэффициентов. Это обусловлено отсутствием простых и надежных методов подсчета активностей компонентов шлака и значений констант равновесия процессов при различных температурах. В то же время простота оперирования молекулярными представлениями о строении шлакового расплава при изучении направления металлургического процесса, многолетняя привычка инженеров изображать реакции в молекулярной форме и, наконец, огромное число литературных источников и практические рекомендации, составленные с учетом молекулярной теории строения шлаков, не позволяют пока отказаться от ее использования.

### *Химические соединения в остывших шлаках*

Изучение минералогического состава шлаков раскрывает картину существования в них многочисленных химических соединений — двойных, тройных и более сложных. Можно привести примеры основных соединений, встречающихся в шлаках: силикаты:  $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  (в жидком шлаке);  $(\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2$ ;  $(\text{MnO}) \cdot \text{SiO}_2$ ;  $(\text{CaO}) \cdot \text{SiO}_2$ ;  $(\text{MnO})_2 \cdot \text{SiO}_2$ ;  $(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2$ ;  $(\text{CaO})_3 \cdot \text{SiO}_2$ ;  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $(\text{MgO})_2 \cdot \text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ; фосфаты:  $(\text{FeO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ;  $(\text{MnO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ;  $(\text{CaO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ;  $(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ;  $(\text{MgO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  и др.; алюминаты:  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и др.; ферриты:  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $(\text{CaO})_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $(\text{CaO}) \cdot (\text{Fe}_3\text{O}_4)$  и др.

Более сложные химические соединения: монтичеллит  $\text{CaO} \cdot \text{RO} \cdot \text{SiO}_2$  (где  $R = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}$ ); мервинит  $3\text{CaO} \cdot \text{X} \cdot \text{RO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ; силикокарнотит  $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ ; нагель-

шмидтит  $7\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ ; томасит  $6\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \times 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ; стедит  $3(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и др.

На минералогический состав мартеновских шлаков существенное влияние оказывают химический состав металлической шихты, главным образом содержание в ней фосфора (последние четыре соединения образуются при переделе высокофосфористых шихт), а также применение различных флюсов, особенно плавикового шпата.

В каждый данный момент в шлаке существуют определенные химические соединения и продукты их распада. Концентрации свободных окислов определяют главные свойства шлака — его окислительную способность, основность и пр.

### Основность шлака

Простейшим критерием основности является отношение содержаний в шлаке  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ , взятых в процентах по массе или в молярных долях.

При переделе шихт с повышенным содержанием фосфора следует пользоваться другими выражениями, %:

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5}; \quad \frac{\text{CaO} - 1,18 \text{P}_2\text{O}_5}{\text{SiO}_2}; \quad \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + 0,634 \text{P}_2\text{O}_5}.$$

Применяемые в сталеплавильной практике основные шлаки с основностью, равной 1,0—1,5; 1,8—2,2 и 2,5—3,2, называют соответственно шлаками низкой, средней и высокой основности.

### Физические свойства шлака

Плотность шлака зависит от плотности составляющих его компонентов. Плотность основных составляющих шлака ( $\text{г/см}^3$ ) при комнатной температуре приведена ниже:

|                        |      |                                 |      |
|------------------------|------|---------------------------------|------|
| $\text{CaO}$ . . . .   | 3,40 | $\text{FeO}$ . . . .            | 5,70 |
| $\text{MgO}$ . . . .   | 3,65 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . | 5,24 |
| $\text{SiO}_2$ . . . . | 2,26 | $\text{MnO}$ . . . .            | 5,40 |

На плотность шлака наибольшее влияние оказывают тяжелые компоненты  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}$ . Зависимость плотности шлака от суммы составляющих его компонентов изображена на рис. 14.

## Вязкость и текучесть шлака

Вязкость  $\eta$  является важнейшим физическим свойством жидкого шлака. Активность шлака в значительной степени зависит от вязкости, которая в свою очередь является функцией химического состава и температуры шлака.

Величину, обратную вязкости ( $\Phi = 1 : \eta$ ), называют текучестью. Единицей динамической вязкости является 1 пуаз (П), которая имеет размерность г/(см·с).

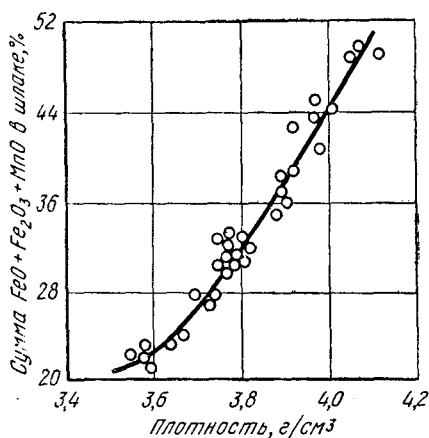


Рис. 14. Плотность основного шлака в зависимости от суммы тяжелых окислов

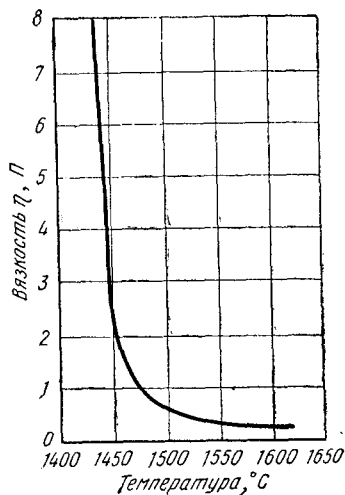


Рис. 15. Зависимость вязкости шлака от температуры

Кинематической вязкостью  $\nu$  называют частное от деления динамической вязкости  $\eta$  на плотность вещества  $\rho$ . Кинематическую вязкость измеряют в стоксах (см²/с).

Вязкость в 1 П соответствует такой вязкости, когда нужно приложить силу в 1 дину для того, чтобы один слой жидкости поверхностью 1 см² сдвинуть относительно другого такого же слоя, находящегося на расстоянии 1 см от него, со скоростью 1 см/с.

Динамическая вязкость воды при 25° С составляет 0,0089 П; стали при 1595° С 0,025 П; шлака средней густоты при 1595° С 0,20 П; густого шлака при 1595° С 2 П.

Выражение вязкости в технических единицах следующее: 1 техн. ед. вязкости =  $1 \text{ кг} \cdot \text{с} / \text{м}^2 = 98,1 \text{ П}$ .

С повышением температуры вязкость шлаков уменьшается, а текучесть увеличивается (рис. 15).

### *Контроль текучести и состава шлака*

В заводских условиях текучесть шлака обычно контролируют при помощи вискозиметра Херти. Мерой жидкотекучести служит длина заполнения шлаком канала диаметром 6,4 мм (рис. 16). Для контроля шлаков кисло-

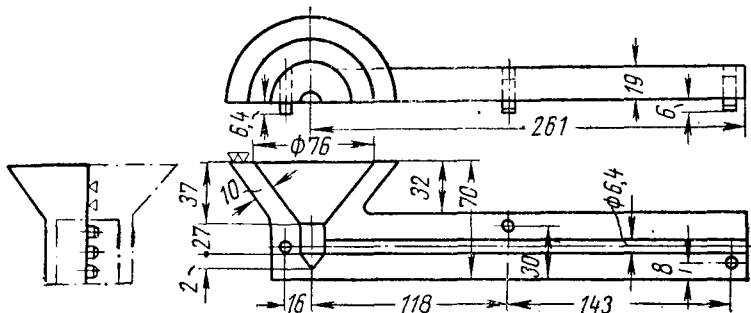


Рис. 16. Вискозиметр Герти для измерения текучести шлака

го процесса диаметр канала увеличивают до 9 мм. Для сравнения полученных на этом вискозиметре показаний необходимо, чтобы условия отбора проб шлака и заливки его в прибор были идентичными.

Главным фактором, влияющим на жидкоподвижность шлака при постоянной температуре, является его основность. С повышением основности жидкоподвижность шлака уменьшается.

В настоящее время существуют достаточно точные методы контроля состава шлака при помощи химического анализа, экспрессные методы определения закиси железа, кремнезема и основности шлака, а также и спектральный анализ.

### *Шлаки основного процесса*

В конечном шлаке при выплавке обычной мягкой стали содержится 6—8%  $\text{MnO}$ ; 10—16%  $\text{FeO}$ ; 1—3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 6—9%  $\text{MgO}$ ; 14—18%  $\text{SiO}_2$ ; 38—48%  $\text{CaO}$ ; 1—3%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 0,1—0,2% S.

Было замечено, что величина  $(CaO + MgO + MnO)$  в шлаках постоянная и равна 60—65%. Отсюда следует, что с увеличением  $MnO$  в шлаке снижается его основность в результате снижения содержания  $CaO$ .

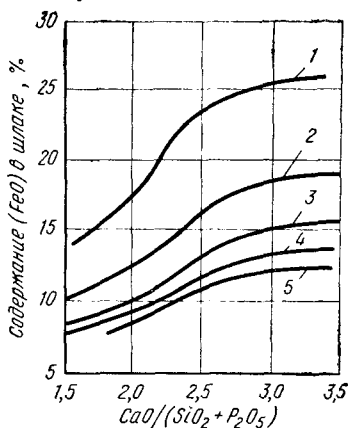


Рис. 17. Зависимость содержания  $(FeO)$  от основности шлака при различной концентрации углерода в металле:

1 — 0,05%; 2 — 0,10%; 3 — 0,15%;  
4 — 0,20%; 5 — 0,45%

Установлена особая зависимость содержания  $FeO$  в шлаке от содержания углерода в ванне. С возрастанием основности шлака повышается содержание в нем  $FeO$  вследствие образования сложных минералогических соединений (ферритов кальция). При этом наблюдают, что чем ниже концентрация углерода в ванне, тем интенсивней увеличивается содержание  $FeO$  в шлаке (рис. 17).

Установленная зависимость содержания  $FeO$  в шлаке от суммы кислотных окислов приведена ниже:

|                    |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $(SiO_2 + P_2O_5)$ | 10—12 | 12—16 | 14—16 | 16—18 | 18—20 | 20—22 | 22—24 |
| Fe, %              | 20,19 | 16,44 | 15,0  | 14,0  | 12,65 | 10,98 | 9,45  |

### Шлаки кислого процесса

При работе со шлаками с небольшим содержанием  $CaO$  или при полном его отсутствии сумма  $(FeO + MnO + SiO_2)$  может достигать 95% и, следовательно, шлаки по существу характеризуются тройной системой, диаграмма состояния которой показана на рис. 18.

Как можно видеть из диаграммы, в шлаке образуются силикатные соединения: фаялит  $2FeO \cdot SiO_2$ , тефронит  $2MnO \cdot SiO_2$  и родонит  $MnO \cdot SiO_2$ . Наличие грюнерита  $FeO \cdot SiO_2$  в кислых шлаках в настоящее время отрицают. Не найден он также и в природном состоянии. Однако по мнению А. А. Байкова, нет достаточных оснований для того, чтобы отрицать возможность образования грюне-



рита в расплавленном шлаке. Переход же его в фаялит при охлаждении возможен по реакции



Конечный шлак обычно содержит 50—55%  $\text{SiO}_2$  и более, а следовательно, насыщен этим окислом при тем-

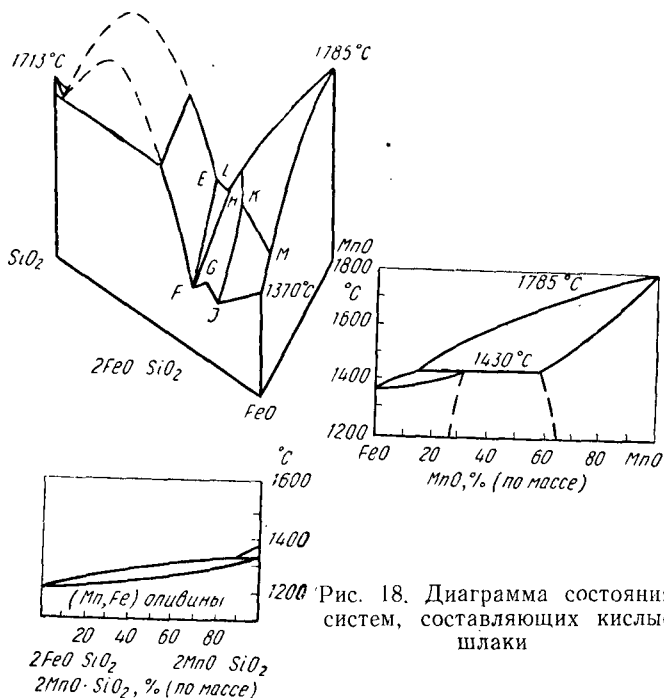


Рис. 18. Диаграмма состояния систем, составляющих кислые шлаки

пературах плавки и близок к состоянию равновесия с соединениями, входящими в состав подины.

Точки плавления силикатов, как видно из диаграммы, соответствуют минимумам кривой ликвидуса, °С:

|          |                                  |       |      |
|----------|----------------------------------|-------|------|
| Фаялит   | $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ | . . . | 1230 |
| Тефроит  | $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ | . . . | 1208 |
| Грюнерит | $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  | . . . | 1178 |
| Родонит  | $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$  | . . . | 1270 |

Введение в шлак до 7,8%  $\text{CaO}$  вызывает появление силиката кальция как самостоятельной составляющей шлака. При концентрациях же  $\text{CaO}$  выше указанного предела появляются более сложные минералогические образования и повышается концентрация  $\text{SiO}_2$ . Были ус-

тановлены следующие величины насыщения  $\text{SiO}_2$  при  $1600^\circ\text{C}$ , в шлаках  $\text{FeO—MnO—SiO}_2$  при добавлении  $\text{CaO}$ , %:

|                          |       |    |    |    |
|--------------------------|-------|----|----|----|
| $\text{CaO}$ . . . . .   | 0     | 12 | 18 | 34 |
| $\text{SiO}_2$ . . . . . | 48—52 | 57 | 60 | 63 |

Изменение минералогического состава шлака системы  $\text{SiO}_2\text{—FeO—CaO}$  показано на рис. 12. В конечном шлаке активного кислого процесса содержится 56—58%  $\text{SiO}_2$ , 4—6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3—4%  $\text{CaO}$ , 14—16%  $\text{MnO}$ , 12—13%  $\text{FeO}$ . В конечном шлаке кремневосстановительного процесса содержится 55—61%  $\text{SiO}_2$ , 18—27%  $\text{MnO}$ , 8—15%  $\text{FeO}$ , 4—8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



## ГЛАВА IV

### ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ

Обнаруживаемые во время археологических раскопок железные предметы, орудия труда, мечи, стрелы, копья и инструменты указывают на то, что начало производства стали на территории России уходит в глубокую старину.

У славянских племен, населявших южные окраины страны в VII—VIII вв., получило развитие производство металлических изделий и оружия. Имеются свидетельства, подтверждающие, что еще до IX в. славянские племена производили сварочное железо и сталь. В XIV в. получило развитие производство колоколов и отливка бронзовых пушек. В небольших домницах производилось сыродутное железо. В XV—XVI вв. в центральных и северных районах страны уже функционировали железодельные промыслы, а в XVII в. были построены десятки заводов для производства чугуна, стали и сварочного железа на Урале и в центре страны, недалеко от г. Тулы.

Особая роль в развитии отечественного железодельного производства принадлежала Петру I, который по праву считается одним из основоположников русской металлургии. Развитию производства чугуна и стали в России в большой степени способствовало благоприятное

сочетание больших запасов легко добываемых чистых от вредных примесей железных руд на Урале.

Постепенно наращивая и совершенствуя процессы производства чугуна и стали, Россия ко второй половине XVIII столетия становится главным экспортером чугуна и стали в Западную Европу и, в частности, в Англию. Новый подъем развития металлургии чугуна и стали наблюдался во второй половине XIX в., когда на юге страны были построены металлургические заводы.

К 1913 г., перед первой империалистической войной, в России было произведено 4,3 млн. т стали. В годы войны, а также в период интервенции и гражданской войны производство стали резко снизилось. Так, в 1920 г. было выплавлено всего 194 тыс. т стали. В годы восстановительного периода производство стали постепенно увеличивалось и к 1928 г. достигло предвоенного уровня, около 4,25 млн. т.

Начиная с первых пятилеток под руководством Коммунистической партии проводились грандиозные работы по реконструкции старых и строительству новых металлургических заводов, по созданию второй угольно-металлургической базы на востоке страны. Осваивалась новая техника на построенных металлургических заводах и комбинатах и проводилась борьба с отставанием черной металлургии от темпов развития других отраслей народного хозяйства и особенно с отставанием выплавки стали и производства проката по сравнению с выплавкой чугуна. Была проделана огромная работа по подготовке технических кадров для металлургических заводов и организовано мощное социалистическое соревнование. Оно вылилось в грандиозное движение рабочих, мастеров и инженеров за овладение новой техникой, в результате чего к 1940 г. в нашей стране было выплавлено 18,3 млн. т стали.

В период Великой Отечественной войны производство стали снизилось, но затем, после победы над фашистской Германией, оно быстро было восстановлено, млн. т:

Годы

1945 1950 1955 1960 1965 1966 1967 1969 1970 1971 1972 1973

Производство

12,3 27,3 45,3 65,3 91,0 96,9 102,2 110,0 116,0 121,7 126,0 131,0

Такого темпа прироста производства стали не знало ни одно капиталистическое государство. По решениям

XXIV съезда КПСС, к концу текущей пятилетки 1971—1975 гг. производство стали должно быть доведено до 142—150 млн. т.

В числе мероприятий по дальнейшему развитию производства стали в стране намечается значительная интенсификация способов выплавки стали путем применения новых средств, в том числе технических чистого кислорода, автоматизации и комплексной механизации процессов плавки стали, ввода новых агрегатов для выплавки стали большой мощности, дальнейшего перевода мартеновских печей на отопление природным газом. Особенно быстро будут развиваться кислородно-конвертерный способ производства стали, а также электросталеплавильное производство. Широко будет внедряться прогрессивный способ непрерывной разливки сталл.

### *Классификация стали*

Чугун и сталь являются сплавами железа с углеродом. Кроме углерода, в этих сплавах содержатся марганец, кремний, фосфор, сера и другие элементы. В технике железоуглеродистые сплавы принято разделять на железо, сталь и чугун только по содержанию в них углерода: техническое железо содержит 0,01—0,025% С; сталь 0,025—2,06% С, чугун более 2,06% С.

Так как сталь служит основным материалом в строительной и машиностроительной технике, то к ней предъявляются разнообразные требования. В одних конструкциях сталь должна одновременно быть не только твердой и прочной, но и вязкой. В других от нее требуется высокая износостойкость и в то же время она должна хорошо поддаваться механической обработке. Для определенных целей требуется из стали изготавливать инструмент, способный резать другие материалы, в том числе и сталь, из которой выполнен этот инструмент. При определенном подборе составляющих стали и при необходимой термической обработке можно получить металл, удовлетворяющий определенным требованиям.

Сталь классифицируют по способу производства, по назначению, по качеству и по химическому составу.

*Классификация стали по способу производства.* Конвертерную сталь получают конвертерным процессом — бессемеровским, томасовским, кислородно-конвертерным (различные варианты).

Мартеновскую сталь выплавляют в мартеновских печах (основных или кислых).

Электросталь получают в кислых или основных дуговых и индукционных печах; электрошлаковым переплавом; в вакуумных дуговых и индукционных печах; электроннолучевой и плазменной плавками.

Сталь комбинированного процесса (последовательная плавка в двух агрегатах при дуплекс-процессе, например основная мартеновская печь — кислая мартеновская печь; последовательная плавка в трех агрегатах при триплекс-процессе, например бессемеровский конвертер — мартеновская печь — электродуговая печь.

*Классификация стали по назначению.* По назначению сталь можно условно объединить в следующие группы: сталь широкого назначения, конструкционная, инструментальная и сталь с особыми физическими и химическими свойствами.

Конструкционную сталь в свою очередь разделяют на строительную и машиностроительную. Из этой стали изготовляют разнообразные машины и станки, металлические конструкции мостов, каркасы зданий. В различных отраслях народного хозяйства широко используют углеродистую сталь с содержанием не выше 0,6% С, а также углеродистую сталь с незначительной добавкой хрома и никеля, а иногда с повышенным содержанием марганца.

Инструментальная сталь предназначена для изготовления различного типа сверл, резцов, режущего инструмента, деталей кузнечно-штамповочного оборудования, калибров и др.

К сталям с особыми физическими и химическими свойствами относятся нержавеющая, кислотоупорная, жаропрочная, немагнитная, трансформаторная, динамная и другие легированные и высоколегированные стали.

Шарикоподшипниковая сталь с особой чистотой по оксидам, сульфидам и глобулям содержит ~1% С и 1,5% Сг.

Для авто- и авиастроения производят углеродистую высококачественную, а также углеродистую, но легированную другими элементами сталь.

Рельсовая сталь, бандажная, колесная, рессорная, судовая, трубная является углеродистой, но с повышенными требованиями по содержанию вредных примесей, а также легированная другими элементами в незначительных количествах.

Листовая сталь котельная и топочная, балки, швеллеры, сортовая и круглая сталь, сталь для уголков являются углеродистыми.

*Классификация стали по качеству.* Сталь обыкновенного качества, сталь качественная; сталь высококачественная. Различают их главным образом по содержанию серы и фосфора. В стали обыкновенного качества допускают до 0,06% S и P; в качественной содержание этих примесей не более 0,045%; в высококачественной — не более 0,035% каждого элемента.

*Классификация стали по химическому составу.* 1. Углеродистая сталь. В этом классе стали изменения механических и служебных свойств достигают в основном в результате содержания углерода в сплаве: низкоуглеродистая сталь—до 0,25% С; среднеуглеродистая—0,25—0,60% С; высокоуглеродистая — 0,61—2,06% С. Содержание марганца должно быть соответственно 0,25—0,50, 0,5—0,9 и 0,3—0,9%. Углеродистая сталь может быть спокойной, полуспокойной и кипящей. В кипящей стали обычно содержится не более 0,23% С, а в мягких ее сортах 0,07—0,10% С; в полуспокойной стали примерно такое же содержание углерода и около 0,07—0,10% Si. Содержание марганца в кипящей и полуспокойной стали составляет 0,3—0,4%.

2. К легированной стали относится сталь, в которую, кроме обычно содержащихся в углеродистой стали примесей, для улучшения механических и служебных свойств вводят специальные легирующие элементы (Сг, Ni, Mo, W и др.). По степени легированности различают три группы сталей. Суммарное содержание легирующих элементов в стали (не считая углерода) должно быть следующим: в низколегированной стали — менее 2,5%; в среднелегированной стали — 2,5—10,0%; в высоколегированной стали — более 10,0%.

БЕССЕМЕРОВСКИЙ ПРОЦЕСС  
ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ

До середины XIX столетия не было способа получения жидкой стали в больших количествах. В то время жидкую сталь получали только тигельным способом в огнеупорных сосудах небольшой емкости путем сплавления сварочного пудлингового железа с науглероживающими и легирующими добавками. На этот процесс тратили много времени и топлива.

В 1855 г. англичанин Генри Бессемер предложил способ получения стали из жидкого чугуна в течение 10—15 мин продувкой через него воздуха без затраты топлива. Создание этого процесса было вызвано необходимостью производства большого количества металла для отливки артиллерийских орудий, а также для строительства железных дорог. Промышленное использование нового способа получения стали привело к небывалому в то время росту производства, так как оказалось возможным получать много металла и значительно дешевле, чем пудлинговым или тигельным процессами.

Способ этот получил широкое распространение в различных государствах. Так, например, в России уже в 1857 г. освоили этот способ производства на Всеволодовильевском заводе, а в 1859 г. — на Нижне-Тагильском, Верхне-Туринском и Воткинском заводах. На этих заводах бессемеровским способом изготавливали главным образом так называемое торговое железо, но успешно выплавляли и рельсовую сталь. Дальнейшее промышленное освоение этого способа производства в России (1872—1875 гг.) привело к созданию оригинального русского варианта бессемеровского процесса для продувки малокремнистого чугуна, перегретого заранее в вагранке или в пламенной печи. Создателями этого процесса были на Обуховском заводе в Петербурге Д. К. Чернов, а на Нижне-Салдинском заводе К. П. Поленов.

До начала Великой Отечественной войны у нас сохранились бессемеровские цехи на металлургических заводах им. Петровского, им. Дзержинского, им. Орджоникидзе и им. Ленина. Во время войны был построен цех на Урале для передела ванадиевого чугуна дуплекс-про-

цессом, а в 1956 г. на Орско-Халиловском металлургическом комбинате были пущены конвертеры для выплавки полупродукта для мартеновских печей.

### Схема устройства конвертеров

Устройство бессемеровского и томасовского конвертеров примерно одинаково. Общий вид конвертера для продувки чугуна снизу через днище показан на рис. 19. Корпус конвертера 1, изготовленный из толстой листо-

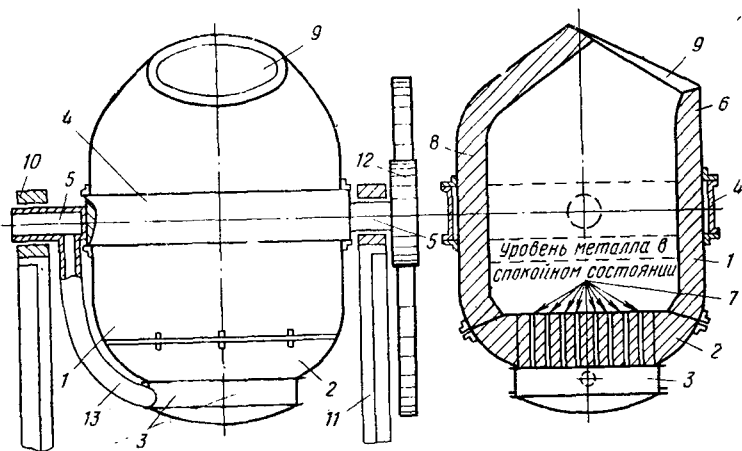


Рис. 19. Схема устройства конвертера

вой стали (кожух), опирается на кольцо 4 с двумя цапфами 5. Внизу к корпусу конвертера примыкает днище 2 с воздушной коробкой. Бессемеровский конвертер футеруют кислым диновым кирпичом, а томасовский конвертер — основным доломитовым кирпичом. В днище бессемеровского конвертера имеются шамотные фурмы с соплами. В томасовском конвертере нет фурм, а имеются сопла 7, выполненные при набивке днища. Когда конвертер находится в рабочем вертикальном положении, воздух из воздушной коробки проходит через жидкий чугун и рафинирует его от примесей. В воздушной коробке в это время поддерживают давление  $\sim 2$  ат, которое больше ферростатического давления чугуна, и это препятствует проникновению его в сопла. В результате эксцентрического расположения горловины у корпуса конвертера имеется выгиб 8, что позволяет избежать попадания жидкого чугуна в сопла, когда конвертер нахо-

дится почти в горизонтальном положении. Через горловину конвертера заливают чугун и сливают готовую сталь и шлак.

Цапфы кольца конвертера опираются на подшипники 10, установленные в станинах 11. Одна цапфа жестко прикреплена (при помощи шпонки) к шестерне 12, соединенной с механизмом вращения конвертера рейкой.

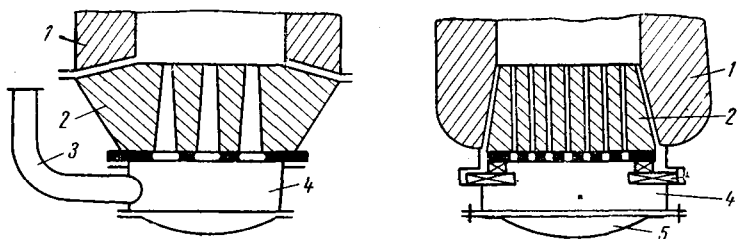


Рис. 20. Приставное и вставное днище конвертера с фурмами и соплами:

1 — цилиндрическая часть конвертера; 2 — днище; 3 — патрубок; 4 — воздушная коробка; 5 — крышка воздушной коробки; 6 — бруски

Конвертер приводится во вращение гидравлическим механизмом либо через редуктор электромотором. Вторую цапфу выполняют пустотелой, что позволяет подавать через нее воздух при любом положении конвертера. Футеровку небольших конвертеров (до 15 т) выполняют толщиной 350—450 мм. Стойкость бочки конвертера, выложенной из динасового кирпича ( $\text{SiO}_2$  более 96%), достигает 1500 и более плавов, набивного днища из порошка кварцитов в смеси с шамотом и огнеупорной глиной 16—20 плавов. Шамотные фурмы заменяют по мере их износа (разгара) через 5—6 плавов.

На рис. 20 показаны схемы армированного набивного днища с установленными в нем фурмами для бессемеровского конвертера и вставного днища с соплами для томасовского конвертера. В фурмах имеются по 9—12 цилиндрических сопел диаметром 12—14 мм. Число фурм увеличивают с повышением садки конвертера до 14—30. Площадь сечения сопел подбирают из расчета, что на 1 т продуваемого чугуна будет приходиться 10—16 см<sup>2</sup>, а внутреннюю боковую поверхность конвертера из расчета обычно 2,0—2,5 м<sup>2</sup>/т.

Подаваемый воздух при прохождении по соплам и в



объеме чугуна расширяется соответственно степени разогрева. Он раздробляет жидкий чугун на многочисленные струи и капли, вследствие чего объем чугуна также увеличивается. При конструировании конвертера это учитывают и его объем выбирают с 8—10-кратным запасом, чтобы исключить или ослабить выбросы шлака и частично металла во время продувки. Уровень спокойной ванны в бессемеровских конвертерах небольшой садки обычно не превышает 500—800 мм. Удельный объем конвертера, приходящийся на тонну чугуна, составляет 1,2—1,4 м<sup>3</sup>.

Площадь днища, занятую соплами, называют площадью дутья (зона продувки), а кольцевое сечение между поверхностью бочки конвертера и наружным кругом сопел в днище называют циркуляционным сечением (зона циркуляции). Оптимальным сечением циркуляции считают величину, равную 1800—2000 см<sup>2</sup>/т чугуна, при которой достигают наилучших результатов по производительности при максимальном количестве подаваемого дутья в единицу времени.

При подаче воздуха для продувки чугуна под давлением около 2 ат обеспечивается хорошее раздробление металла в зоне дутья на мелкие струи и капли и создается мощная циркуляция в полости конвертера. В результате образуется огромная поверхность контакта металла с пузырьками воздуха и шлаком, скорость окисления углерода чугуна в конвертере достигает 0,5% в минуту. Подачу дутья в конвертер во избежание затекания металла в фурмы прекращают лишь после поворота конвертера в горизонтальное положение. Расход дутья составляет примерно 300—350 м<sup>3</sup>/т чугуна.

#### *Материалы для бессемеровского процесса*

*Чугун.* Для бессемеровского процесса применяют чугун с содержанием 0,9—1,25% Si, 0,5—0,8% Mn, до 0,07% P, до 0,05% S. Жидкий чугун направляют к конвертерам от миксеров большой емкости, в которых усредняются температура и состав чугуна. При транспортировке чугуна в ковшах от доменных печей к миксерам и во время хранения чугуна в миксере из чугуна частично удаляется сера. Чем больше марганца в чугуне, тем больше серы может быть удалено, иногда до 30% от начального содержания серы в чугуне.

При повышенном содержании марганца в чугуне увеличиваются выбросы и снижается стойкость футеровки конвертера и днища, что в свою очередь приводит к загрязнению стали неметаллическими включениями.

*Сера и фосфор, вносимые чугуном,* в конвертере с кислой футеровкой не могут быть удалены. Более того, относительная их концентрация в готовой стали несколько увеличивается по сравнению

с исходным содержанием их в чугунах в результате угара других примесей и частично железа.

Желательно заливать в конвертер чугуны с температурой 1290—1300° С.

*Железная руда.* В конвертере применяют руду следующего состава: 85—95%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 3—9%  $\text{SiO}_2$ , 1—3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,02—0,04% S; 0,03% P или прокатную окалину с содержанием более 70% Fe и не более 3%  $\text{SiO}_2$ .

*Зеркальный чугун.* Для раскисления используют зеркальный чугун следующего состава: 10—25% Mn; 4—6% C; 2% Si; не более 0,18—0,22% P; не более 0,03% S. Его применяют для раскисления только в расплавленном состоянии.

*Доменный ферромарганец.* Ферромарганец имеет состав: 6—7% C; 70—80% Mn; 1,0—1,5% Si; не более 0,1—0,15% P; не более 0,03% S. Его применяют как в твердом, так и жидком виде для раскисления стали.

*Ферросилиций.* Для раскисления спокойной стали применяют 45%-ный или 75%-ный ферросилиций.

### *Периоды бессемеровского процесса*

После окончания заливки чугуна включают дутье и одновременно поднимают конвертер в рабочее вертикальное положение. Первый период (искр и шлакообразования) начинается уже во время подъема конвертера. Внешние признаки этого периода (длится он около 3—5 мин.) — из горловины вырывается сначала сноп искр, а затем короткий светло-бурый факел. В это время окисляются кремний, марганец и частично железо. Окислы названных элементов вместе с окислами разрушающейся футеровки конвертера образуют шлак.

Во втором периоде процесса интенсивно окисляется углерод. Обычно хорошо видно как вырывающийся из горловины конвертера факел постепенно удлиняется и становится светлей. Потом факел приобретает ослепительную яркость и достигает 5—8 м длины. В конвертере проходят бурные реакции окисления углерода. Примерно 90% содержащегося в чугунах углерода сгорает в CO, остальные 10% углерода успевают окислиться до CO<sub>2</sub>. Вследствие догорания удаляющейся окиси углерода у горловины конвертера до CO<sub>2</sub> в кислороде воздуха факел становится ярким.

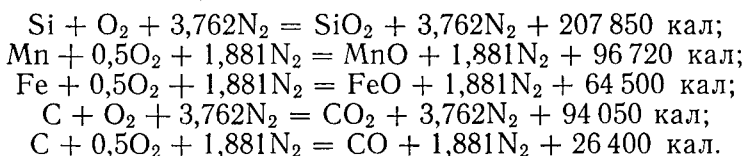
В третьем периоде процесса, когда примесей в расплаве остается мало, снова начинает интенсивно окисляться железо. К этому времени факел сильно укорачивается, окрашивается в рыжевато-бурый цвет, что указывает на присутствие окислов железа и марганца в продуктах сгорания.

В зависимости от состава и температуры чугуна иног-

да может отсутствовать первый или третий период и, следовательно, вся операция может закончиться за короткий промежуток времени (за 7—9 мин). В конце операции осуществляют повалку конвертера, отключают дутье и готовую сталь сливают через горловину конвертера в сталеразливочный ковш. В это же время на струю металла и в ковш задают раскислители в твердом или жидком состоянии. Всего операция длится 9—10 мин, а весь цикл плавки занимает 18—20 мин. В современных бессемеровских конвертерах емкостью 18—35 т достигают очень большой производительности.

Обычно температура чугуна, поступающего в конвертер из миксера, составляет 1250—1320° С. Для обеспечения нормальной разливки необходимо металл к моменту выпуска из конвертера нагреть до 1630—1660° С. Следовательно, в конвертере за очень короткий период (9—10 мин) необходимо поднять температуру металла на 320—350° С. Это возможно при условии использования чугуна определенного химического состава и протекания процесса за короткий период времени, т. е. без больших тепловых потерь.

В конвертере при продувке чугуна проходят следующие реакции:



Тепловые эффекты реакций, указанные в справочниках, даны для нормальных условий (температуры +25° С и давления 760 мм рт. ст.). Количество тепла, выделяющегося при окислении 1 кг элемента при температуре бессемеровского процесса, который протекает в области температур от 1200 до 1600° С, подсчитывают согласно закону Кирхгофа по формуле

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Sigma cdT,$$

где  $\Delta H_T$  — тепловой эффект (энтальпия) при данной температуре  $T$ ;

$\Delta H_{298}$  — то же, при  $T = 298^\circ \text{K}$ ;

$\Sigma cdT$  — разность энтальпий полученных продуктов и исходных веществ реакций ( $c$  — теплоемкость).

Тепловые эффекты окисления 1 кг элемента  
в бессемеровском процессе, ккал

| Реакция  | Вид дутья  | Температура процесса, °C |      |      |
|--|--|--------------------------|------|------|
|  |  | 1200                     | 1400 | 1600 |
| $[Si]_{Fe} + \{O_2\} = (SiO_2)$                                      | Воздух (21% O <sub>2</sub> )                         | 5160                     | 4900 | 4550 |
|  | Воздух, обогащенный кислородом (30% O <sub>2</sub> ) | 5620                     | 5450 | 5150 |
|  | Кислород (100% O <sub>2</sub> )                      | 6350                     | 6310 | 6200 |
| $[Mn]_{Fe} + 0,5\{O_2\} = (MnO)$ с образованием MnO·SiO <sub>2</sub> | Воздух (21% O <sub>2</sub> )                         | 1440                     | 1437 | 1365 |
|  | Воздух, обогащенный кислородом (30% O <sub>2</sub> ) | 1560                     | 1540 | 1520 |
|  | Кислород (100% O <sub>2</sub> )                      | 1790                     | 1780 | 1740 |
| $[Fe] + 0,5\{O_2\} = (FeO)$ с образованием FeO·SiO <sub>2</sub>      | Воздух (21% O <sub>2</sub> )                         | 960                      | 750  | 700  |
|  | Воздух, обогащенный кислородом (30% O <sub>2</sub> ) | 1070                     | 890  | 855  |
|  | Кислород (100% O <sub>2</sub> )                      | 1250                     | 1100 | 1100 |
| $[C]_{Fe} + \{O_2\} = \{CO_2\}$                                      | Воздух (21% O <sub>2</sub> )                         | 5040                     | 4390 | 3840 |
|  | Воздух, обогащенный кислородом (30% O <sub>2</sub> ) | 6110                     | 5660 | 5300 |
|  | Кислород (100% O <sub>2</sub> )                      | 7820                     | 7690 | 7620 |
| $[C]_{Fe} + 0,5\{O_2\} = \{CO\}$                                     | Воздух (21% O <sub>2</sub> )                         | 1240                     | 940  | 660  |
|  | Воздух, обогащенный кислородом (30% O <sub>2</sub> ) | 1860                     | 1570 | 1390 |
|  | Кислород (100% O <sub>2</sub> )                      | 2630                     | 2600 | 2540 |

Кроме того, учитывают тепло, выделяющееся при ошлаковании кремнеземом шлака окислов с основными свойствами FeO и MnO, образующихся в первом периоде плавки, которая составляет около 7000 ккал/моль образующихся окислов.

В табл. 5 приведены значения получаемого ванный тепла при различных температурах в результате окисления 1 кг элемента для условий подачи обычного воздуха, воздуха, обогащенного кислородом (до 30%) в смеси в кислом конвертере с учетом офлюсования FeO

и  $MnO$  кремнеземом. Следует учитывать, что при работе на обычном воздухе на одну молекулу кислорода в единице объема приходится 3,762 молекулы азота; при обогащении воздуха до 30% кислорода на один объем кислорода уже приходится лишь 2,33 объема молекул азота. В результате этого соответственно изменяется используемое тепло химических реакций при высоких температурах — при переходе от воздушного дутья к обогащенному до 30%  $O_2$  и к 100%-ному кислородному

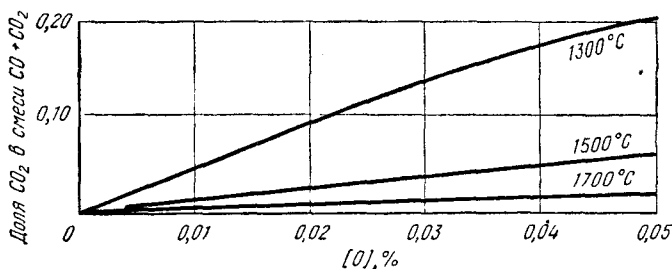


Рис. 21. Состав газовой смеси  $CO_2$  и  $CO$ , находящейся в равновесии с кислородом, растворенным в железе

дутью резко увеличиваются тепловые эффекты при окислении примесей, особенно углерода, главным образом потому, что отсутствует расход тепла на нагрев азота. Из рассмотрения тепловых эффектов окисления углерода следует, что при кислородном дутье углерод становится главным топливом процесса, тогда как при обычном воздушном дутье основным источником химического тепла конвертерного процесса является реакция окисления кремния, протекающая с наиболее высоким тепловым эффектом.

Но, несмотря на высокий тепловой эффект реакции окисления углерода до  $CO_2$ , этот элемент нельзя считать главным теплообразующим потому, что в условиях сталеплавильного процесса образующийся  $CO_2$  обладает малой устойчивостью.

Как видно на рис. 21, в равновесной смеси газов  $CO$  и  $CO_2$ , образующихся при взаимодействии углерода и кислорода, лишь небольшая доля углерода может находиться в виде  $CO_2$ . Поэтому тепловую роль углерода следует оценивать по реакции  $C \rightarrow CO$ , которая сопровождается при воздушном дутье небольшим тепловым эф-

фектом. Нельзя также рассматривать углерод в качестве главного элемента для процесса и по той причине, что образующиеся газообразные продукты CO и CO<sub>2</sub> быстро удаляются из конвертера нагретыми до высокой температуры и, следовательно, уносят с собой много тепла.

### Нормальная, горячая и холодная операции

Более наглядна роль отдельных элементов чугуна в повышении температуры операции при подсчете ее изменения в процессе окисления 1% или 1 кг элемента на 100 кг чугуна.

Не учитывая потери тепла в окружающую среду и принимая, что на 100 кг чугуна приходится 8 кг шлака ( $P_{ш}$ ) и масса активного слоя футеровки  $P_{ф}$  толщиной 20 мм составляет 10 кг, расчет подъема температуры может быть осуществлен по уравнению

$$\Delta t = \frac{Q}{100 c_m + P_{ш} c_{ш} + P_{ф} c_{ф}},$$

- где  $c_m$  — теплоемкость чугуна, 0,22 ккал/(кг·°C);  
 $c_{ш}$  — теплоемкость шлака, 0,32—0,36 ккал/(кг·°C);  
 $c_{ф}$  — теплоемкость футеровки, 0,37—0,43 ккал/(кг·°C);  
 100 — масса чугуна, кг;  
 $Q$  — тепловой эффект окисления 1 кг элемента.

Из табл. 6, в которой приведены значения величин для расчета подъема температуры металла при окислении элементов, отчетливо видна роль кремния.

ТАБЛИЦА 6

Повышение температуры металла в бессемеровском процессе при окислении 1% элемента кислородом воздуха, °C

| Окисляющийся элемент, продукт реакции | Температура, °C |      |      |
|---------------------------------------|-----------------|------|------|
|                                       | 1200            | 1400 | 1600 |
| Si→SiO <sub>2</sub>                   | 180             | 179  | 170  |
| Mn→MnO                                | 53              | 52   | 51   |
| Fe→FeO                                | 34              | 27   | 26   |
| C→CO <sub>2</sub>                     | 184             | 160  | 144  |
| C→CO                                  | 45              | 34   | 25   |

Перегрев чугуна имеет большое значение. Так, при перегреве чугуна на 100°С окисление 1% Si обуславливает выделение дополнительно около 2200 ккал, что эквивалентно повышению концентрации кремния в чугуне на 0,45%.

Очень важно для повышения производительности конвертера сохранить тепло футеровки. Для иллюстрации приведем следующий пример. В одном случае процесс начали при температу-

ре футеровки  $1500^{\circ}\text{C}$ ; в другом футеровка к моменту заливки чугуна была остужена до  $900^{\circ}\text{C}$ . Разность количества аккумулированного тепла составила в этом случае величину, эквивалентную теплу, выделенному при сгорании  $0,45\%$  кремния. Таким образом, по температуре поступающего в конвертер чугуна, содержанию в нем кремния, а также сохранению аккумулированного тепла футеровкой конвертера определяют, необходимо ли охлаждать плавку или для процесса требуется дополнительное тепло.

Для разогревания металла можно добавлять в конвертер  $45\%$ -ный ферросилиций, что обычно осуществляют в первом периоде плавки. Более богатый ферросилиций не употребляют вследствие малого его объемного веса и возможного запутывания в вязких густых кислых шлаках. Если же процесс начинают при химически нормальном чугуне, но залитом в конвертер с низкой температурой, то его разогревают продувкой металла в течение  $2\text{—}3$  мин при наклонном (под углом  $45^{\circ}$  к вертикали) положении конвертера. При такой продувке металл не покрывает всех фурм в днище, часть вдуваемого воздуха проходит над металлом и шлаком и окисляет дополнительное количество железа, а также частично дожигает в самом конвертере выделяющуюся из ванны  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$ . Тепла, поступившего дополнительно, обычно бывает достаточно для приведения операции к нормальной. После предварительной продувки конвертер поворачивают в вертикальное положение и продувку продолжают обычным способом. Судя по данным табл. 6, достаточно дополнительно окислить  $1\%$  железа, чтобы поднять температуру металла примерно на  $30^{\circ}\text{C}$ . Но выход жидкого металла при холодном чугуне снижается.

Охлаждение металла в конвертере обычно осуществляют стальным ломом или рудой, а также добавлением в дутье водяного пара. При охлаждении ломом затрачивают тепло на его подогрев и расплавление, которое можно подсчитать по формуле

$$xQ = (100 + x) c_m t_x + (P_1 + P_2) c_{ш,ф} t_x,$$

- где  $x$  — количество стального лома, кг ( $\%$  при расчете на  $100$  кг металла);  
 $(100+x)$  — количество металла после добавки стального лома, кг;  
 $c_m$  — теплоемкость металла, ккал/(кг $\cdot^{\circ}\text{C}$ );

$c_{ш, ф}$  — средняя теплоемкость шлака и футеровки, ккал/(кг·°С);

$P_1$  и  $P_2$  — количество шлака и футеровки, кг;

$t_x$  — снижение температуры металла, °С.

Можно также подсчитать, на сколько снизится температура металла после добавления лома:

$$t_x = \frac{xQ}{(100 + x)c_m + (P_1 + P_2)c_{ш, ф}}$$

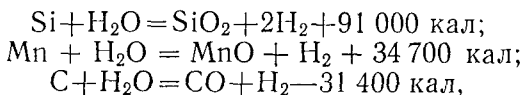
Стальной лом можно добавлять еще до заливки чугуна в конвертер и во время процесса, не останавливая дутье.

Руду и окалину обычно добавляют в начале процесса до заливки чугуна в конвертер. Во время продувки эти материалы не добавляют, так как большая часть их в этом случае выносится из конвертера отходящими газами.

Водяной пар, попадая в конвертер, диссоциирует на кислород и водород. Эта реакция сопровождается поглощением большого количества тепла. Часть пара, не успевшая продиссоциировать и уходящая из зоны реакции в нагретом состоянии, уносит с собой определенное количество тепла. В этом и заключается охлаждающее действие водяного пара.

Тепловые эффекты реакций при окислении элементов паром несколько ниже, чем при окислении этих элементов кислородом воздуха, или же они отрицательные.

Например:



при окислении этих элементов воздухом выделяется соответственно 207 850, 96 720 и 26 400 кал. Такой метод регулирования температуры в конвертере является очень удобным. Для предохранения пара от конденсации его обычно подают к воздушной коробке в перегретом состоянии. Однако при выплавке твердой углеродистой стали следует осторожно пользоваться паром, так как получающийся в результате реакции его диссоциации водород частично растворяется в металле. При выборе охладителя учитывают и то обстоятельство, что при охлаждении рудой, окалиной и стальным ломом увеличивается выход жидкого металла. Кроме того, при исполь-



зовании руды или окалины заметно повышается окислительная способность шлака, и операция сокращается на 1—3 мин. Учитывают и то, что при использовании в качестве охладителей пара, руды и окалины всегда в готовом металле несколько снижается концентрация азота.

В практике бессемерования редко прибегают к разогреванию. Работу в цехах организуют таким образом, чтобы между выпуском стали из конвертера и заливкой следующей порции чугуна были небольшие паузы. Кроме того, поддерживают определенную температуру жидкого чугуна в миксере и содержание кремния в чугуне равном 0,9—1,3%.

Более часто приходится охлаждать металл и для этого пользуются богатой железной рудой или окалиной.

### *Воздействие дутья на металл*

Нельзя непосредственно наблюдать за характером движения жидкого металла в конвертере во время плавки. Поэтому воздействие дутья изучают на упрощенной модели процесса. При этом стараются выяснить механизм воздействия дутья на металл и шлак в конвертере, оценить степень перемешивания и массоперенос. На прозрачных моделях вводили струи воздуха или другого газа в различные жидкости (ртуть, воду, глицерин, касторовое масло и др.), имитировавшие металл и шлак. Ряд исследователей на основании многочисленных опытов пришел к следующим выводам:

1. При подаче воздуха в жидкость через дно сосуда струя сначала имеет форму факела, который немного позже разбивается на сноп пузырей, раздробляющих определенный объем жидкости на капли. Происходит тесное смешение жидкости, воздушных пузырей и шлака.

2. Жидкость во время продувки получает вращательное движение в направлении против часовой стрелки и циркулирует в сосуде у его стен и между струями, исходящими из сопел.

3. С повышением давления дутья увеличивается дробление подаваемого воздуха на пузыри и жидкости на капли, т. е. увеличивается поверхность контакта воздуха с жидкостью, что в реальном процессе должно приводить к ускорению окисления примесей чугуна. Однако повышать давление дутья целесообразно только до определенной величины (2,0—2,5 ат). В опытах со ртутью при этом давлении наблюдали туман ртути вследствие

очень тесного контакта ртути с воздухом. Выше этого давления увеличивается уже и раздробление шлака, приводящее к увеличению количества эмульсии шлака в жидкости (металле) и, следовательно, к повышению его вязкости. Такое состояние «металла» при моделировании не позволяло подавать большое количество дутья в единицу времени, воздух разбивался на крупные пузыри, увеличилось количество выбросов, т. е. приводило к ухудшению продуваемости жидкости.

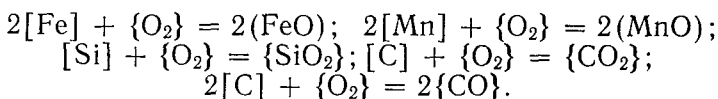
4. Поверхность ванны во время продувки приходит в колебательное движение. Для работы с более спокойной поверхностью металла в конвертере желательно подавать дутье под таким давлением, при котором не возникают колебания большой амплитуды, приводящие к выбросам.

5. При продувке жидкости в наклонном положении конвертера (угол  $\alpha = 45^\circ$ ) количество эмульсии «шлака» в «металле» при том же давлении заметно меньше, чем при продувке в вертикальном положении конвертера.

### *Окисление элементов при бессемеровском процессе*

При продувке металла в конвертере существуют две зоны, в которых происходит окисление элементов чугуна.

В зоне дутья, располагающейся над соплами фурм в днище, на поверхности воздушных струй, выходящих из сопел, и на поверхности многочисленных оторвавшихся от них пузырей происходят химические реакции в результате непосредственного соприкосновения кислорода вдуваемого воздуха с жидким металлом и отдельными разбрызгиваемыми его каплями.\*



В связи с быстрым окислением примесей (Si, Mn, C) в поверхностных зонах объемов металла, находящихся в непосредственном контакте с кислородом, устанавливается диффузия и массоперенос этих элементов из объема к реакционной поверхности. Однако и диффузия эле-

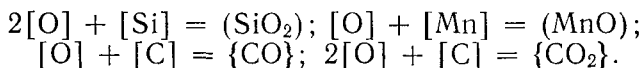
---

\* В книге при разборе реакций окисления кремния и фосфора даны условные обозначения этих элементов—Si и P. В действительности эти элементы находятся в жидкости в виде группировок FeSi и Fe<sub>2</sub>P.

ментов и скорость массопереноса, особенно в первом периоде бессемеровского процесса, когда вязкость чугуна еще большая, а температура недостаточно высокая, значительно отстают от скоростей окисления элементов в реакционной зоне. По этой причине подавляющая часть кислорода подаваемого воздуха вступает в реакцию с огромным числом атомов железа в чугуне, образуя закись железа, и лишь незначительная часть поступающих на поверхность из глубинных объемов кремния, марганца и углерода успевает окислиться в этой зоне.

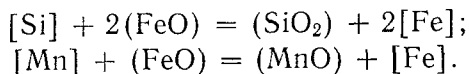
Таким образом, если бы удалось отобрать пробу металла из объема над соплами для определения содержания растворенного в металле кислорода, то можно было бы обнаружить довольно высокую его концентрацию, так как именно в этих объемах растворяется кислород в металле в результате разложения закиси железа по реакции  $(\text{FeO}) \rightarrow [\text{O}] + [\text{Fe}]$ . Следовательно, зона дутья является областью, в которой кислород непрерывно поступает в металл.

В зоне циркуляции, т. е. в остальном объеме ванны, где металл непосредственно не соприкасается с кислородом вдуваемого воздуха, происходят так называемые вторичные реакции окисления примесей чугуна непрерывно растворяющимся в металле кислородом, как указано выше:

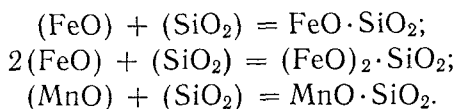


Следовательно, окисление примесей в бессемеровском процессе происходит главным образом в зоне циркуляции и лишь небольшая их доля окисляется в зоне дутья. Окисление кремния и марганца растворенным кислородом в металле приводит к образованию шлаковой фазы, так как одновременно проходят три реакции:  $2[\text{O}] + [\text{Si}] = (\text{SiO}_2)$ ;  $[\text{O}] + [\text{Mn}] = (\text{MnO})$ ;  $[\text{O}] + [\text{Fe}] = (\text{FeO})$ . Реакционная поверхность окисления кремния и марганца очень большая — поверхность соприкосновения металла с кремнеземистой футеровкой конвертера и шлаком, поверхность шлаковых включений в объеме металла. Следовательно, кремний, марганец и железо как примеси, образующие в результате окисления конденсированную фазу, могут непосредственно взаимодействовать с закисью железа на разделе металл—шлак, где

имеется минимальное сопротивление отводу продуктов реакций окисления, поэтому будут протекать реакции



Оксиды различных свойств (кислотные, основные) реагируют между собой и после нейтрализации формируют шлак:



В шлак также переходит небольшое количество растворившейся футеровки конвертера. Шлак бессемеровского процесса образуется главным образом из окислов марганца  $\text{MnO}$ , железа  $\text{FeO}$  и кремния  $\text{SiO}_2$  и быстро насыщается кремнеземом. Активность кремнезема в этих продуктах равна единице, так как в течение продувки он соприкасается с кислой футеровкой конвертера, состоящей также из кремнезема.

Металл тоже соприкасается с кремнеземистой футеровкой и со шлаком, насыщенным кремнеземом. Поэтому в первом периоде процесса равновесное содержание растворенного кислорода при данной температуре и постоянной активности кремнезема определяется содержанием кремния, что следует из уравнения равновесия:

$$K_{\text{Si-O}} = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{[\% \text{Si}][\% \text{O}]^2} = \frac{1}{[\% \text{Si}][\% \text{O}]^2}.$$

Откуда

$$[\% \text{O}] = \sqrt{\frac{1}{K_{\text{Si-O}}[\% \text{Si}]}}.$$

Изменение содержания марганца при данной концентрации кремния не изменяет активности кремнезема в продуктах окисления. Это происходит потому, что в шлаке бессемеровской плавки концентрация  $\text{SiO}_2$  всегда больше, чем содержание  $\text{SiO}_2$ , соответствующее составу бисиликата железа или марганца. Так, в соединениях  $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$  или  $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  должно содержаться 45,4%  $\text{SiO}_2$ , а в нормальных бессемеровских шлаках содержание  $\text{SiO}_2$  достигает 55—65%. Стало быть продукты окисления насыщены кремнеземом, и активность кремнезема

в этих продуктах может быть приравнена активности чистого кремнезема, т. е. единице.

Из рис. 22 видно, что в первом периоде конвертерного процесса при содержании кремния в расплаве от 1 до 1,5% и сравнительно низкой температуре (до 1470°С)

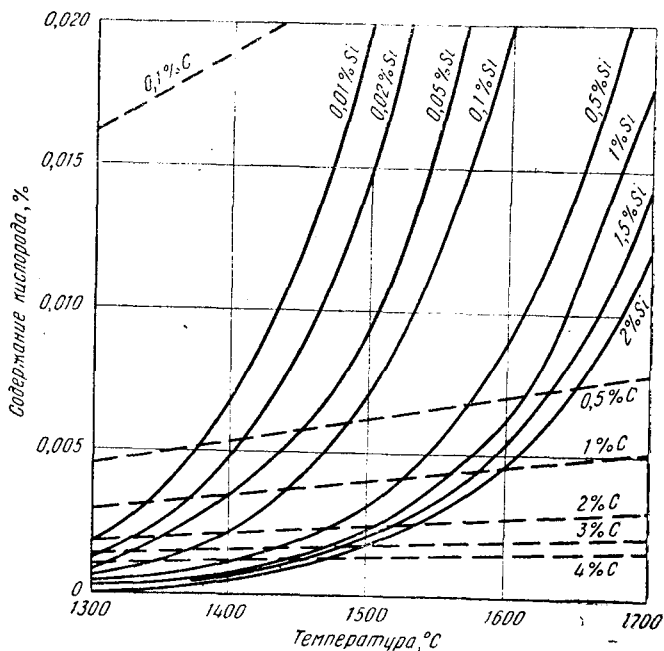


Рис. 22. Равновесные содержания кислорода в железном расплаве при различных концентрациях кремния и углерода ( $p_{CO} = 1$  ат)

именно этот элемент регулирует окисленность расплава даже при содержании в нем углерода 3—4%.

И все же, несмотря на то что кремний находится в равновесии с меньшей концентрацией кислорода, чем марганец, окисление марганца и кремния протекает одновременно. Это объясняется тем, что для интенсивного протекания реакции необходимо создать условия быстрого отвода из зоны реакции образовавшихся продуктов окисления. Продукт окисления марганца  $MnO$ , как обладающий основными свойствами, быстро ошлаковывается в кислом шлаке и, следовательно, активность  $MnO$  в шлаке мала, что обуславливает дальнейшее окисление марганца в ванне в результате некоторого замедления

реакции окисления кремния. Таким образом, в зоне реакции одновременно окисляются кремний и марганец, но марганец несколько быстрее, так как активность его окисла в шлаке меньше, чем активность  $\text{SiO}_2$ .

Из кривых рис. 23 следует, что в первом периоде, когда в расплаве, нагретом до  $1300^\circ\text{C}$ , содержится около 4% С и 1,0—1,5% Si, не может проходить заметное окисление углерода, так как при этой температуре присутствие в расплаве столь высоких концентраций кремния обеспечивает более низкое остаточное содержание кислорода, чем это необходимо для окисления углерода. Известно, что для обеспечения возможности протекания реакции  $[\text{O}] + [\text{C}] \rightarrow \{\text{CO}\}$  необходимо, чтобы фактические соотношения концентраций углерода и кислорода в металле превышали равновесные, т. е., чтобы

$$[\% \text{C}] [\% \text{O}] > \frac{P_{\text{CO}}}{K_{\text{C}}}.$$

В результате окисления кремния и марганца в первом периоде повышается температура расплава и значительно снижается его вязкость. При температуре  $1450\text{—}1480^\circ\text{C}$  начинается второй период плавки. К этому времени в расплаве остаются лишь небольшие концентрации Mn и Si.

В этом случае при анализе возможности окисления углерода (рис. 23) принимают, что  $p_{\text{CO}}$  равно 1 ат. В действительности в конвертерах донного дутья давление выделения окиси углерода невелико и составляет около 0,4 ат. Зарождение пузырька и отвод окиси углерода в конвертере облегчаются, так как в объеме металла всегда имеются готовые пузырьки воздуха, азота. Кроме того, удаление продуктов реакции облегчается под действием воздушных струй.

Начиная со второго периода процесса и почти до самого конца плавки углерод является регулятором окисленности ванны (рис. 23). При уменьшении содержания углерода в ванне ниже 0,15% повышается концентрация растворенного в металле кислорода; общее количество пузырьков в объеме металла уменьшается вследствие замедления скорости окисления углерода и фактическая концентрация кислорода возрастает по сравнению с концентрацией, соответствующей равновесию с окисью углерода в газовых пузырьках (рис. 23).

На рис. 24 видно, что в течение первого и второго периодов процесса, когда кремний и углерод соответствен-

но регулировали концентрацию растворенного кислорода в ванне, ее окисленность поддерживалась на относительно низком уровне. Но с того момента, когда содержание углерода в ванне заметно уменьшается, нарастает концентрация кислорода и азота.

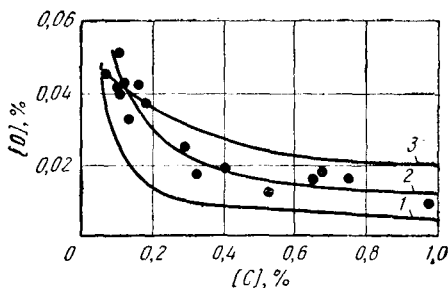


Рис. 23. Зависимость содержания кислорода от концентрации углерода в металле бессемеровской плавки:

1 — линия равновесия во время продувки при 1600° С; 2 — фактическая концентрация кислорода в металле; 3 — кислород, равновесный с закисью железа шлака при температуре 1600° С

Третий период процесса называют периодом дыма. В этом периоде, наступающем при содержании 0,08—0,10% С, еще более замедляется его окисление, несмотря на высокие концентрации кислорода в ванне. Если в ванне остались в небольших количествах кремний и марганец, то в зависимости от температуры окончания процесса они окисляются под воздействием дутья. Чем выше эта температура, тем больше останется в растворе кремния (от 0,02 до 0,05%).

Если бессемеровскую операцию ведут «с перехватом»

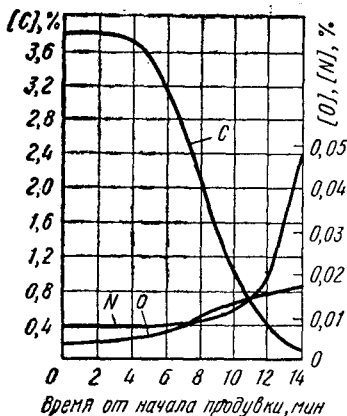


Рис. 24. Изменение содержания углерода, кислорода и азота в металле в течение бессемеровской плавки

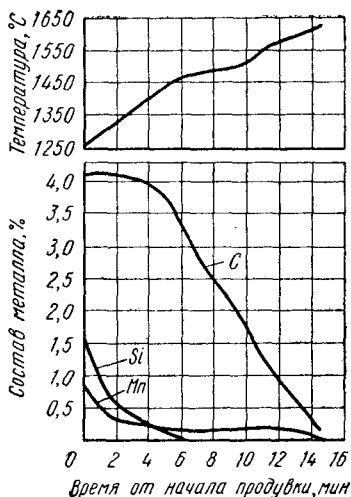


Рис. 25. Окисление примесей и изменение температуры металла в течение бессемеровской плавки

на заданном содержании углерода, то третий период отсутствует.

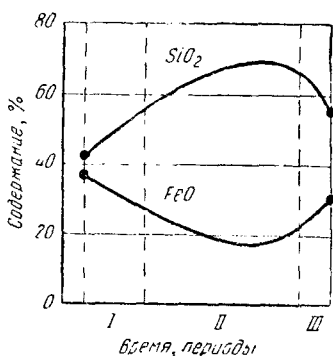
Общий ход нормального бессемеровского процесса показан на рис. 25. Видно, что температура расплава за процесс повысилась на  $380^{\circ}\text{C}$ ; примеси С, Mn и Si окислились.

Содержание серы и фосфора в металле во время проудвки незначительно увеличивается в результате общего угара примесей и железа. Сера и фосфор нельзя удалить в бессемеровском конвертере, так как футеровка конвертера кислая и флюсы при этом процессе не применяют.

### Шлаки бессемеровского процесса

Кроме окислов кремния, марганца и железа, в образовании шлака участвует изнашивающаяся футеровка конвертера и частично попадающий вместе с чугуном в реторту доменный или миксерный шлак. При использовании высококремнистого чугуна футеровка конвертера не разрушается, а наоборот, зарастает и образуются настывы. Это ведет к уменьшению объема рабочего пространства конвертера и увеличению количества выбросов во время плавки. Для удаления кремнеземистых настывей засыпают в конвертер поваренную соль перед заливкой чугуна или плавят подряд чугуны с высоким содержанием марганца. Образующиеся высокомарганцовистые шлаки растворяют настывы. Но длительная работа на высокомарганцовистом чугуне приводит к преждевременному изнашиванию футеровки конвертера и, кроме того, образующиеся марганцовистые шлаки способствуют появлению выбросов.

Рис. 26. Изменение содержания FeO и SiO<sub>2</sub> в шлаке в течение бессемеровской плавки



При нормальной работе в конвертере образуется 7—10% шлака от массы заливаемого чугуна. Изменение содержания SiO<sub>2</sub> и FeO в шлаке в течение операции показано на рис. 26. Видно, что в начале и в конце процес-



са содержание  $\text{FeO}$  в шлаке небольшое. По ходу плавки содержание  $\text{SiO}_2$  в шлаке увеличивается вследствие окисления кремния и растворения футеровки. К концу плавки относительное содержание  $\text{SiO}_2$  снижается в результате значительного повышения содержания в шлаке окислов железа.

При нормальном процессе конечный шлак характеризуется следующим составом: 55—63%  $\text{SiO}_2$ ; 8—12%  $\text{MnO}$ ; 12—18%  $\text{FeO}$ ; 2—3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1—2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,5—1,5%  $\text{CaO}$ .

### *Изменение состава газов по ходу бессемеровского процесса*

В первом периоде процесса, когда окисляются главным образом кремний и марганец, основными составляющими газов являются азот и частично не успевший прореагировать кислород. Если плавка проходит горячо, то полезно расходуеться большая часть кислорода из продуваемого воздуха и, следовательно, меньше кислорода обнаруживают в отходящих газах.

Хорошим признаком горячей операции является более высокое отношение  $\text{CO} : \text{CO}_2$  в отходящих газах; более интенсивно окисляется углерод и для дожигания  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$  остается мало свободного кислорода в объеме конвертера. Содержание в газах 0,2—0,4%  $\text{H}_2$  является следствием разложения влаги дутья. Приблизительный состав газов по отдельным периодам плавки показан на рис. 27. В них содержится 35%  $\text{CO}$ .

Удельное количество выделяющихся из горловины газов примерно соответствует количеству подаваемого для продувки воздуха, которое составляет 300—350 м<sup>3</sup>/т чугуна. Через металл за время плавки продувается такой объем воздуха, который превышает объем металла в 10 000 раз.

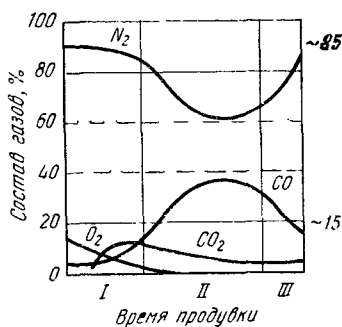


Рис. 27. Изменение состава газов по периодам бессемеровской плавки

## Разновидности бессемеровского процесса

При промышленном освоении бессемеровского процесса в разных государствах в зависимости от химического состава и температуры применяемого чугуна видоизменяли бессемеровский процесс приспособивая его к местным условиям. При химически горячем чугуне (высоком содержании кремния и марганца) и высокой его температуре первый период операции исключается, и с самого начала наряду с кремнием и марганцем окислялся углерод. При химически горячем чугуне, но недостаточно подогретом первый период процесса затягивается.

В табл. 7 приведены химический состав и температура чугуна, в зависимости от которых выбирают вид его передела в конвертере.

ТАБЛИЦА 7

Тип бессемеровского процесса в зависимости от состава и температуры чугуна

| Бессемерование                | Химический состав, % |         | Температура подогрева чугуна, °С |
|-------------------------------|----------------------|---------|----------------------------------|
|                               | Si                   | Mn      |                                  |
| Английское . . . . .          | 2,0—2,5              | 0,5—0,7 | 1250—1260                        |
| Немецкое . . . . .            | 2,0—2,5              | 1,5—2,5 | 1400—1450                        |
| Современное русское . . . . . | 0,9—1,4              | 0,6—0,9 | 1280—1300                        |
| Шведское . . . . .            | 0,8—1,0              | 0,1—0,3 | 1200—1250                        |
| Американское . . . . .        | 0,8—1,0              | 0,5—0,7 | 1250—1300                        |

В настоящее время сохранился процесс, при котором используют чугун, нагретый до 1300° С и выше и содержащий около 0,8% Mn и 1,3% Si, т. е. сохранился тип современного русского конвертирования.

### Раскисление и науглероживание бессемеровской стали

Целью процесса раскисления является связывание избыточного растворенного в стали кислорода. При выплавке кипящей стали в качестве раскислителя применяют только ферромарганец. С целью уменьшения угара ферромарганца его добавляют в ковш в небольших кусках (размером менее 100 мм в поперечнике).

Зеркальный чугун или ферромарганец употребляют для раскисления в жидком виде, сливая на струю при выдаче металла из конвертера в ковш. Как правило, ес-

ли масса добавляемых в ковш раскислителей составляет более 2% от массы садки, пользуются только жидкими раскислителями.

При выплавке спокойной стали для раскисления используют ферромарганец, 45%-ный ферросилиций и алюминий. На струю металла забрасывают дробленый ферросилиций и затем алюминий. Все добавки прекращают вводить к моменту наполнения ковша металлом на  $\frac{1}{2}$  его высоты.

При расчете раскислителей принимают следующие угары: 10% углерода, 25% марганца и 25% кремния. Расплавляют ферросплавы в вагранке, пламенной печи или электропечи.

### *Свойства и применение бессемеровской стали*

Бессемеровская сталь, полученная в конвертере донного дутья, отличается по технологическим и механическим свойствам от мартеновской основной стали того же химического состава.

Отметим ряд положительных свойств, присущих исключительно бессемеровской стали: хорошо заполняет калибры, что позволяет при прокатке сложных профилей получать большую точность их выполнения; сваривается под молотом и прессом; обрабатывается на металлорежущих станках; пределы прочности и текучести бессемеровской стали более высокие, чем мартеновской, при одинаковом химическом составе; лучше, чем мартеновская сталь того же химического состава, сопротивляется износу при трении и смятии, особенно рельсовая бессемеровская сталь.

Наряду с этим у бессемеровской стали имеется ряд существенных недостатков: бессемеровская сталь плохо поддается электросварке, в околошовной зоне появляются трещины; она обладает повышенной хрупкостью, особенно при минусовых температурах. Этот дефект характеризуется заметно меньшими и не постоянными значениями ударной вязкости  $a_k$  при различных температурах. Большая хладноломкость не позволяет использовать бессемеровские рельсы для укладки в магистральные железнодорожные пути северных областей страны. Бессемеровская сталь также обладает плохой магнитной проницаемостью и электропроводностью.

Все недостатки бессемеровской стали связаны с повышенным содержанием в ней фосфора — до 0,07—0,09% и особенно азота — до 0,015—0,025%. Выше (см. рис. 24) было показано, что при температурах, близких к температурам окончания бессемеровской операции, чрезвычайно быстро нарастает количество растворенного в стали азота. В дальнейшем при охлаждении металла из пересыщенного раствора азот выделяется в виде нитридов, что обуславливает старение стали — повышаются прочностные и снижаются пластические свойства. Потери пластичности сильно ограничивают возможность использования бессемеровской стали. Поэтому ее предназначают для производства неответственных изделий: болтов, гаек, сварных труб и др. В то же время рельсы из бессемеровской стали при эксплуатации в южных районах Советского Союза обнаруживают очень высокую стойкость.

Основные технико-экономические показатели бессемеровского производства:

|  |           |
|--|-----------|
| Емкость конвертеров, т . . . . .                           | 15—35     |
| Продолжительность продувки, мин . . . . .                  | 12—15     |
| Продолжительность цикла, мин . . . . .                     | 20—25     |
| Число плавов в сутки при работе двух конвертеров . . . . . | 90—130    |
| Годовая производительность цеха, т:                        |           |
| с тремя 20-т конвертерами . . . . .                        | 700 000   |
| с тремя 35-т конвертерами . . . . .                        | 1 500 000 |
| Выход годного, % (от массы чугуна) . . . . .               | 87—89     |
| Расход чугуна на тонну годных слитков, т/т . . . . .       | 1,10—1,15 |
| Расход воздуха, м <sup>3</sup> /т . . . . .                | 300—350   |

Материальный и тепловой балансы бессемеровской плавки приведены в табл. 8 и 9. При рассмотрении материального баланса следует обратить особое внимание на сравнительно низкий выход жидкого металла, а теплового — на большое количество тепла, уносимого газами из конвертера во время плавки.

ТАБЛИЦА 8

Материальный баланс бессемеровской плавки (до раскисления) на 100 кг металлической шихты

| Поступило на плавку, кг        |        | Получено, кг                |        |
|--------------------------------|--------|-----------------------------|--------|
| Чугуна жидкого . . . . .       | 100,00 | Стали . . . . .             | 91,392 |
| Воздуха . . . . .              | 34,80  | Шлака . . . . .             | 7,000  |
| Из кладки конвертера . . . . . | 1,00   | Корольков в шлаке . . . . . | 1,000  |
|                                |        | Газов . . . . .             | 36,408 |
| Всего 135,80                   |        | Всего 135,800               |        |

*Передел хромоникелевого чугуна в конвертере*

После доменной восстановительной плавки руд Халиловского месторождения получают чугун примерно следующего состава: 4,2—4,6% С, 1,4—3,4% Si, 0,6—0,9% Mn, 0,6—0,9% Ni, 2,2—3,6% Cr, 0,35—0,45% P, 0,04—0,055% S. Передел чугуна с высоким содержанием кремния и фосфора при наличии в нем хрома сложен. Это связано с тем, что после окисления хрома получаются вязкие и тугоплавкие (до 2100° С) шлаки, что вызвано наличием в них окислов хрома и частично хромитов типа FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В настоящее время принята схема передела этого чугуна, при которой теряется хром, но сохраняется никель и имеется возможность выплавлять природно легированную никелевую сталь. Для этого в бессемеровском конвертере садкой 40 т осуществляют донную продувку чугуна воздухом до получения высокоуглеродистого полупродукта, после чего последний передается в основную мартеновскую печь для выплавки стали, т. е. передел чугуна осуществляют дуплекс процессом кислый конвертер — основная мартеновская печь. Футе-

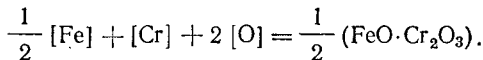
Тепловой баланс бессемеровской плавки  
(до раскисления) на 100 кг металлической шихты

| Приход, ккал (%)                 |                 | Расход, ккал (%)                                      |                 |
|----------------------------------|-----------------|---|-----------------|
| Физическое тепло:                |                 | Энтальпия:  |                 |
| чугуна . . . . .                 | 27 300 (50,30)  | стали . . . . .                                       | 31 800 (58,20)  |
| воздуха . . . . .                | 474 (0,85)      | шлака . . . . .                                       | 3 395 (6,20)    |
| Тепло от окисления:              |                 | уходящих газов <sup>1</sup> . . . . .                 | 14 841 (27,30)  |
| углерода . . . . .               | 12 540 (23,50)  | Тепло на разложение влаги . . . . .                   | 810 (1,50)      |
| кремния . . . . .                | 10 900 (20,10)  | Потери на лучеиспускание и теплопроводность . . . . . | 3 721 (6,80)    |
| марганца . . . . .               | 1 600 (3,00)    |   |                 |
| железа . . . . .                 | 1 510 (2,80)    |   |                 |
| Тепло шлакообразования . . . . . | 243 (0,45)      |   |                 |
|                                  |                 |   |                 |
|                                  |                 |   |                 |
|                                  |                 |   |                 |
| Всего . . . . .                  | 54 567 (100,00) | Всего . . . . .                                       | 54 567 (100,00) |

<sup>1</sup> Из них на нагревание, ккал (%): CO и CO<sub>2</sub> — 4015(7,4); N<sub>2</sub> — 10650(19,5); O<sub>2</sub> — 31(0,1); H<sub>2</sub> — 145(0,3); всего — 14841(27,3).

ровку бессемеровского конвертера выполняют из динаса и частично из шамота.

Реакцию окисления хрома в бессемеровском конвертере можно представить в следующем виде:



Из этого уравнения константа равновесия реакции

$$K = \frac{(a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4})^{1/2}}{[\% \text{Cr}] [\% \text{O}]^2},$$

а температурная зависимость

$$K = \frac{53100}{T} - 26,12.$$

Отсюда, следовательно,

$$\frac{(a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4})^{1/2}}{[\% \text{Cr}]} = K [\% \text{O}]^2.$$

Видно, что хром будет быстро окисляться при условии высокой окисленности ванны и при сравнительно низкой температуре. Но в первом периоде плавки уровень концентрации кислорода в металле регулируется кремнием, а углерод начинает интенсивно окисляться лишь при нагреве ванны до высокой температуры. Следовательно, при

продувке халиловского чугуна следует по возможности избавиться в расплаве от кремния — конкурента, забирающего на себя кислород. А для того, чтобы ванна не очень быстро нагревалась, необходимо добавлять какие-либо охлаждающие материалы.

Так на практике и поступают. Сразу же после начала продувки в конвертер по желобу добавляют почти все расчетное количество

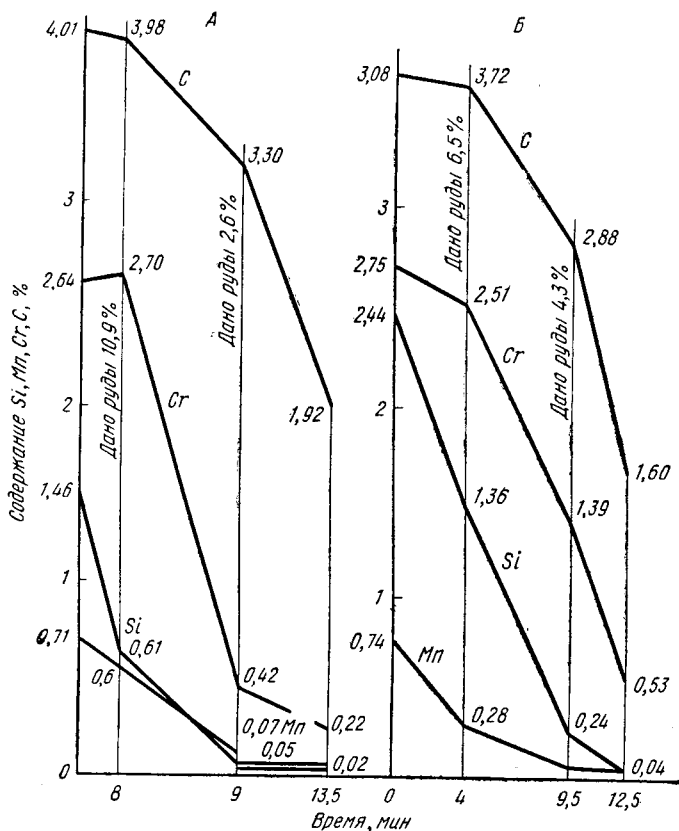


Рис. 28. Окисление примесей при продувке халиловского чугуна в кислом конвертере:

А — плавка I; Б — плавка II

руды или скрап в количестве около 100 кг/т, который загружают в конвертер еще до заливки чугуна. Таким образом получают умеренную температуру операции (около 1300—1450° С), и хром интенсивно окисляется. Уже через 12—13 мин продувки получается полупродукт с низкой концентрацией хрома. Этот полупродукт передается в мартеновские печи для окончательного производства стали. Установлено, что для такого передела лучшим является чугун, содержа-

ший 0,6—1,5% Si и не более 1,0% Mn. Хром в среднем окисляется на 80%, а углерод на 43%.

Для примера на рис. 28 показано изменение содержания примесей в двух плавках А и Б бессемеровского процесса, а в табл. 10 приведены состав чугуна, полупродукта и их температура, а также состав основных компонентов шлака.

ТАБЛИЦА 10

Состав халиловского чугуна, полупродукта и главных компонентов шлака при продувке в кислом конвертере

| Номер плавки           | Содержание, %    |      |      |                                |      | Температура, °С |
|------------------------|------------------|------|------|--------------------------------|------|-----------------|
|                        | С                | Si   | Mn   | Cr                             | Ni   |                 |
| А. ЧУГУН И ПОЛУПРОДУКТ |                  |      |      |                                |      |                 |
| Чугун                  |                  |      |      |                                |      |                 |
| I                      | 4,01             | 1,46 | 0,71 | 2,64                           | 0,72 | 1190            |
| II                     | 3,80             | 2,44 | 0,74 | 2,75                           | 0,72 | 1230            |
| Полупродукт            |                  |      |      |                                |      |                 |
| I                      | 1,92             | 0,02 | 0,05 | 0,22                           | 0,74 | 1360            |
| II                     | 1,60             | 0,04 | 0,04 | 0,53                           | 0,78 | 1460            |
| Б. ШЛАК, %             |                  |      |      |                                |      |                 |
| Номер плавки           | SiO <sub>2</sub> | FeO  | MnO  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |      |                 |
| I                      | 32,0             | 32,0 | 7,0  | 23,7                           |      |                 |
| II                     | 44,1             | 29,4 | 5,6  | 12,5                           |      |                 |

Были проведены опыты передела халиловского чугуна на полупродукт и в основном конвертере садкой 20 т на заводе им. Войкова. На рис. 29 показано изменение примесей при проведении двух томасовских плавок. Составы чугуна, полупродукта и конечных шлаков приведены в табл. 11. Из данных таблицы видно, что во время операций в конвертер добавляли около 8,7% железной руды (от массы чугуна). Пробовали добавлять в конвертер и известь. Однако, как это выяснилось на первых же плавках, эта технология оказалась бесполезной, так как дефосфорация металла при высокой концентрации в нем углерода невозможна и, кроме того, за короткое время операции, 13 мин, известь не успевала перейти в раствор шлака.

В результате присадок различных материалов составы шлаков заметно различаются. Как и в кислом конвертере, в результате наличия окислов хрома шлаки оказались тугоплавкими комковатыми и мало активными по отношению к футеровке конвертера. Но все же износ футеровки в кислом конвертере во много раз меньше, чем в основном. Выход годного полупродукта составил 86—95%.

Поскольку содержание фосфора в полупродукте, изготовленном в основном конвертере, не ниже, чем при производстве его в кислом конвертере, а стойкость футеровки основного конвертера ниже, то

нет смысла пользоваться основным конвертером для производства полупродукта.

Было установлено, что при выплавке мягких сортов стали в готовом металле содержание растворенного азота значительно больше, чем в высокоуглеродистом полупродукте.

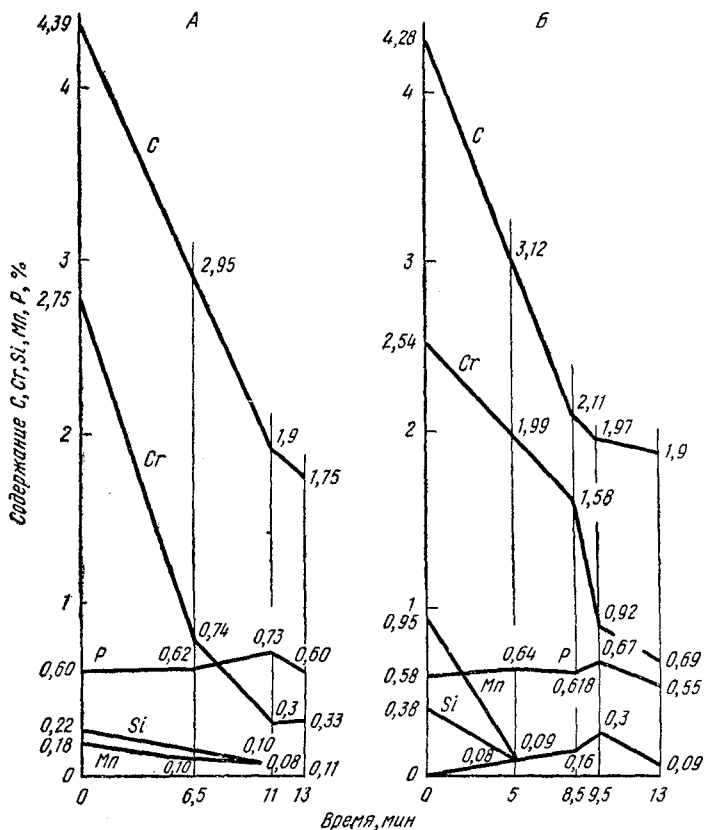


Рис. 29. Окисление примесей при продувке халиловского чугуна в основном конвертере:

А — плавка № 7332; Б — плавка 7277

Так, содержание азота, %, в полупродукте 0,011; 0,010; 0,020; в мягкой стали 0,022; 0,038; 0,039; 0,040; 0,034; 0,044; 0,045; 0,047. Поэтому вряд ли целесообразно задаваться целью осуществлять в томасовском конвертере и удаление хрома, и дефосфорацию, так как заготовка из мягкой стали не годится для последующей плавки в мартеновских печах по своим техническим свойствам, и это неэкономично.

Другое заключение было сделано при продувке халиловского



Состав халиловского чугуна, полупродукта  
и главных компонентов шлага  
при продувке в основном конвертере

| Номер<br>плавки        | Содержание, %    |      |      |                                |                               | Темпера-<br>тура, °С |
|------------------------|------------------|------|------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------|
|                        | С                | Si   | Mn   | P                              | Cr                            |                      |
| А. ЧУГУН И ПОЛУПРОДУКТ |                  |      |      |                                |                               |                      |
| Чугун                  |                  |      |      |                                |                               |                      |
| 7332                   | 4,39             | 0,22 | 1,08 | 0,60                           | 2,75                          | 1220                 |
| 7277                   | 4,28             | 0,36 | 0,95 | 0,58                           | 2,54                          | 1275                 |
| Полупродукт            |                  |      |      |                                |                               |                      |
| 7332                   | 1,75             | —    | 0,11 | 0,60                           | 0,33                          | 1305                 |
| 7277                   | 1,90             | —    | 0,09 | 0,55                           | 0,69                          | 1330                 |
| Б. ШЛАК, %             |                  |      |      |                                |                               |                      |
| Номер<br>плавки        | SiO <sub>2</sub> | FeO  | MnO  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO                  |
| 7332                   | 12,8             | 43,6 | 12,4 | 31,1                           | 0,24                          | 10,6                 |
| 7277                   | 13,2             | 19,6 | 8,5  | 22,9                           | 0,23                          | 31,1                 |

чугуна в основном конвертере с целью получения мягкой легированной стали. Плавку проводили с использованием извести, получали сталь следующего состава: 0,1—0,2% С, 0,9—1,7% Mn, 0,15—0,35% Si, 0,1—0,2% Cr, 0,03% P, 0,8—1,3% Ni, 0,04% S, а также кипящую сталь. Опыты подтвердили принципиальную возможность получать сталь этим способом. Плавки шли горячо, что позволило перерабатывать до 10% лома. Выход годного был также низким (80—84%).

Таким образом, необходимы дальнейшие исследования по созданию более рациональной технологии переработки халиловского чугуна в основном конвертере, обеспечивающей лучшие технико-экономические показатели. Решение вопроса, вероятно, будет найдено при выплавке в конвертере на кислородном дутье не полупродукта, а готовой низколегированной стали.

### Передел ванадиевого чугуна

В чугуне, полученном из руд Керченского месторождения, содержится 0,10—0,14% ванадия, а в чугуне из уральских руд Кусинского и Качканарского месторождений содержание ванадия достигает 0,4—0,6%. При переделе такого чугуна в сталь ванадий окисляется на ранней стадии плавки и переходит в шлак. Этот шлак служит исходным сырьем для производства феррованадия.

Чем выше концентрация окислов ванадия в шлаке, тем он более ценен. Поэтому очень важно при переделе такого чугуна создать благоприятные условия для более полного окисления ванадия и получения шлака с наибольшей концентрацией в нем окислов ванадия.

Ванадий в результате реакции с кислородом образует несколько соединений —  $V_2O_2$ ,  $V_2O_3$ ,  $V_2O_4$  и  $V_2O_5$ . По имеющимся данным, в агрегатах с кислой футеровкой окисел ванадия находится в виде  $V_2O_3$ , а в печах с основной футеровкой —  $V_2O_5$ . Известно также, что трехокись ванадия  $V_2O_3$  формирует устойчивую ванадиевую шпинель.

В бессемеровском конвертере по окончании окисления кремния и при условии поддержания невысокой температуры процесса вследствие добавок железной руды или окалины ванадий окисляется с большой скоростью и уже через 3—4 мин после начала продувки остаточные его концентрации в металле составляют 0,02—0,03%.

Благоприятным условием ведения плавки для получения богатого окислами ванадия шлака является холодный ход продувки. После скачивания ванадистого шлака полученный полупродукт направляют в другой агрегат для производства стали, т. е. передел осуществляют дуплекс-процессом.

На одном из уральских заводов чугун, содержащий 4,2—4,5% С, 0,47—0,56% V, 0,35—0,60% Si, 0,25—0,30% Mn, 0,5—0,6% Cr, 0,06—0,09% P, 0,12—0,20% Ti, перерабатывают дуплекс-процессом основной конвертер с воздушным дутьем — мартеновская основная печь. В конвертере садкой 23 т в течение первых 4—6 мин ванадий переводят в шлак, а полупродукт с остаточным содержанием 0,04% V передают для заливки в мартеновскую печь. В скачиваемом конвертерном шлаке содержится 10—16%  $V_2O_5$ .

В табл. 12 приведены данные об изменении состава металла по двум плавкам во время продувки в конвертере воздухом снизу ванадиевого чугуна указанного выше состава.

После продувки в течение 4—6 мин металл со шлаком сливают из конвертера в ковш, а после скачивания шлака из ковша металл передают для дальнейшей переработки в мартеновскую печь. Выход ванадиевого шлака составляет 5—6% (от массы чугуна).

Изменение состава металла при продувке  
ванадиевого чугуна воздухом в основном конвертере

| Номер плавки | Номер пробы | Время от начала продувки, мин—с | Содержание в металле, % |      |      |      |      | Температура, °С |
|--------------|-------------|---------------------------------|-------------------------|------|------|------|------|-----------------|
|              |             |                                 | С                       | V    | Mn   | Si   | Cr   |                 |
| 7038         | 1           | 6—25                            | 4,02                    | 0,15 | 0,15 | 0,05 | 0,26 | 1360            |
|              | 2           | 7—55                            | 3,54                    | 0,09 | 0,04 | 0,03 | 0,15 | 1360            |
|              | 3           | 12—24                           | 2,70                    | 0,04 | Сл.  | 0,02 | 0,08 | 1370            |
| 7207         | 1           | 9—48                            | 3,28                    | 0,07 | 0,04 | 0,04 | 0,10 | 1315            |
|              | 2           | 10—48                           | 2,72                    | 0,06 | 0,02 | 0,04 | 0,12 | 1315            |
|              | 3           | 11—48                           | 2,68                    | 0,06 | 0,02 | 0,04 | 0,12 | 1320            |

Опыт извлечения ванадия из керченского чугуна в томасовском конвертере путем короткой продувки без извести, снятия ванадийсодержащего шлака и дальнейшего томасовского передела полупродукта в сталь показал возможность такого решения задачи. Но необходимость выполнения специальных мер для обеспечения такой технологии задерживает томасовское производство и заметно снижает его технико-экономические показатели.

Были проведены также опыты по производству ванадийсодержащего шлака и полупродукта из керченского чугуна в бессемеровском конвертере. В результате короткой продувки концентрация в металле ванадия снизилась с 0,17 до 0,02%, кремния с 0,40 до 0,01%, марганца с 1,10 до 0,10% и углерода с 2,7 до 2,0%. Количество  $V_2O_3$  в шлаках находилось в пределах 8,50—11,30%. Средний состав шлака: 31,80%  $SiO_2$ , 17,25%  $FeO$ , 33,80%  $MnO$ , 2,40%  $P_2O_5$ , 9,45%  $V_2O_3$  и незначительные количества  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ .



## ГЛАВА VI

### ТОМАСОВСКИЙ ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ

Наличие в ряде западноевропейских стран больших запасов высокофосфористых руд стимулировало изобретение конвертера с основной футеровкой, в котором

можно будет рафинировать чугуи от фосфора. В томасовском чугуне содержится 3,0—3,6% С; 0,3—0,6% Si; 0,8—1,3% Mn; 1,4—2,2% P; 0,05—0,08 S. Температура плавления чугуна составляет 1100—1150° С. Из доменной печи такой чугуи выдают с температурой 1200—1220° С.

Материал для изготовления футеровки такого конвертера запатентовал в 1878 г. Сидней Томас. Ему удалось обжечь доломит «намертво» (до оплавления зерен доломита), тогда как до этого частично недообожженный доломит поглощал влагу и углекислоту из атмосферы и быстро рассыпался в порошок. Материалом связки при изготовлении футеровки из доломита служила обезвоженная смола.

Состав обожженного доломита: 1,5—3,0% SiO<sub>2</sub>; 1,8—2,8% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,5—2,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 35,0—36,0% MgO; 55—58% CaO. Пористость его составляет 10—12%, объемная масса 2,7—2,9 г/см<sup>3</sup>. После обжига, дробления и сортировки по фракциям от 0,2 до 10 мм доломит смешивают с предварительно подогретой до 80° С смолой (7—9% от массы доломита) и из подготовленной массы под большим давлением изготовляют кирпичи-блоки для кладки конвертера. Этот же материал употребляют для набивки на вибрационных машинах днищ конвертеров. Кирпичи-блоки прессуют сначала под давлением 30—40 ат, а затем 300—400 ат при одном и том же положении формы. Кладку конвертера выполняют из сырых кирпичей без раствора. Кирпичи обжигают во время обязательного быстрого разогрева до температуры 1300° С. В это же время смола коксуетея и придает кладке необходимую монолитность и прочность.

Толщина кладки обычно составляет 600—800 мм, что обеспечивает стойкость футеровки конвертера в течение 350—400 плавов. Днище конвертера выполняют без фурм, а при трамбовке в нижнюю плиту вставляют стальные штыри. Потом днище набивают и после извлечения штырей остаются сопла для подачи дутья. Иногда (при работе на парокислородном дутье) сопла армируют медными трубочкай. Сопла располагают концентрическими окружностями по всему сечению днища. Изготовленные днища обжигают в камерных печах в течение 30 ч, стойкость днищ 60—80 плавов. В табл. 13 и 14 приведены основные размеры томасовских конвертеров и некоторые технические характеристики.

Основные размеры томасовских конвертеров

| Емкость, т | Общая высота, мм | Наружный диаметр, мм | Толщина футеровки, мм |               | Высота днища, мм | Диаметр горловины, мм |
|------------|------------------|----------------------|-----------------------|---------------|------------------|-----------------------|
|            |                  |                      | нижней части          | верхней части |                  |                       |
| 15         | 5200             | 3050                 | 450                   | 400           | 800              | 800                   |
| 25         | 6200             | 3700                 | 500                   | 450           | 800              | 1000                  |
| 30         | 7100             | 4200                 | 600                   | 500           | 900              | 1200                  |
| 50         | 7750             | 6000                 | 1000                  | 600           | 1000             | 1300                  |

В ряде стран Западной Европы, где запасы фосфористой руды велики, томасовский процесс быстро распространился и до настоящего времени сохранился большой удельный вес этого процесса в общем производстве стали (по состоянию на 1968 г.):

|         |         |            |      |     |        |        |
|---------|---------|------------|------|-----|--------|--------|
| Бельгия | Франция | Люксембург | ФРГ  | ГДР | Англия | Швеция |
| 73,0    | 51,3    | 86,0       | 23,0 | 7,0 | 0,3    | 6,0    |

ТАБЛИЦА 14

Некоторые технические характеристики томасовских конвертеров

| Емкость, т |         | Глубина ванны, мм |         | Средний расход воздуха, м <sup>3</sup> /мин | Средняя продолжительность проливки, с/т чугуна | Количество добавляемого лома, % | Продолжительность цикла, мин* | Площадь, занимаемая соплами, м <sup>2</sup> ** | Площадь днища, м <sup>2</sup> |
|------------|---------|-------------------|---------|---|--|---------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|
| нового     | старого | нового            | старого |   |  |                                 |                               |  |                               |
| 15,5       | 16,5    | 622               | 375     | 470   | 46   | 3,0                             | 35                            | 1,47   | 2,02                          |
| 20,0       | 24,0    | 606               | 538     | 520   | 46   | 6,5                             | 30—35                         | 1,73   | 2,07                          |
| 23,5       | 25,0    | 632               | 475     | 526   | 37   | 7,5                             | 35—40                         | 1,66   | 2,95                          |
| 27,0       | 31,0    | 785               | 450     | 560   | 34   | 6,8                             | 27                            | 2,09   | 3,14                          |
| 34,0       | 38,0    | 802               | 443     | 635   | 31   | 6,8                             | 25                            | 2,40   | 3,78                          |

\* От заливки до заливки чугуна на следующую плавку.

\*\* Площадь живого сечения сопел составляет 13,7—15,7 см<sup>2</sup>/т чугуна.

### Особенности томасовского процесса

Этот процесс и по внешним признакам, физико-химическим условиям и технологии ведения плавки отлича-

ется от бессемеровского. До заливки чугуна в конвертер загружают 12—15% извести (от массы чугуна). Основная футеровка конвертера и известь в составе шихты дают возможность проводить процесс на шлаках достаточной основности, что важно для успешной дефосфорации. Так как в томасовском конвертере перерабатывают чугун с высоким содержанием фосфора, то основность шлака определяется отношением содержания СаО в шлаке к суммарному содержанию кислотных окислов кремния и фосфора. Желательно, чтобы величина % СаО: (% SiO<sub>2</sub> + % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) была больше 3,0.

Употребляемая для образования шлака известь должна быть мягкообожженной и состоять из 90—92% СаО; 0,5—2,0% SiO<sub>2</sub>; 0,6—1,2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,0—1,5% MgO и 0,05—0,1% S (не более).

Конечные шлаки томасовского процесса богаты окислами фосфора. Их успешно используют в сельском хозяйстве для удобрения почвы. В состав такого шлака входят: 42—56% СаО, 14—23% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 5—10% SiO<sub>2</sub>, 7—15% FeO, 2—5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2—8% MnO, 2—6% MgO, 1—3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Лучшее усвоение шлака почвой и большую растворимость его получают при содержании кремнезема в шлаке от 7 до 9%, что связано с определенной степенью силицирования (отношения кислорода кремнезема к кислороду всех оснований в шлаке). Если предполагают, что кремнезема в шлаке будет мало, то добавляют немного речного песка на спускаемый фосфатный шлак.

На растворимость томасовский шлак испытывают в 2%-ном водном растворе лимонной кислоты (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>). Отметим, что пользоваться плавиковым шпатом для уменьшения вязкости фосфатных шлаков нельзя, так как это приводит к ухудшению растворимости шлака в почве.

Чтобы получить шлак указанного кондиционного состава по окислам фосфора даже в минимальном количестве (14% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) при общем количестве шлака в конвертере, составляющем 25% (от массы чугуна), потребуется окислить 1,5% фосфора.

### *Периоды томасовского процесса*

До заливки чугуна в конвертер загружают известь и охладители, если заранее известно, что плавка будет проходить с избытком тепла. После заливки чугуна кон-

вертер поднимают в рабочее положение и одновременно подают дутье под давлением 2,0—2,6 ат.

Первый период искр и шлакообразования внешне характеризуется бледным коротким факелом, окрашенным частицами извести в красноватый цвет. В этот период интенсивно окисляются марганец, кремний и частично железо. Окислы этих элементов вместе с изнашивающейся футеровкой и известью образуют шлак.

Для второго периода — окисления углерода характерно удлиненное пламя. Этот период обычно начинается после соответствующего подъема температуры металла в результате экзотермических реакций, протекающих в первом периоде. Однако температура металла к этому времени ниже, чем при бессемеровском процессе, и факел бледнее, так как Si и Mn в томасовском чугуне мало. Второй период обычно сопровождается выбросами и толчкообразным развитием реакции окисления углерода, что связано с влажностью извести.

Третий период, называемый периодом дыма или передувки, в этом процессе обязателен. В течение третьего периода окисляется основная масса фосфора. Внешне период можно определить по короткому факелу, вырывающемуся из горловины конвертера. К началу этого периода известь успевает перейти в шлаковый расплав. Это и обеспечивает окисление фосфора с образованием стойких соединений  $(CaO)_3P_2O_5$  и  $(CaO)_3P_2O_5 \cdot CaO$ , сформированных при разложении  $(FeO)_3P_2O_5$ .

На рис. 30 показано изменение состава металла, шлака и температуры в течение томасовского процесса. Отчетливо видно, что лишь к концу окисления углерода начинается интенсивное окисление фосфора. Это происходит вследствие запоздалого перехода извести в активную форму. Поэтому в томасовском конвертере всегда продувают металл до 0,05% C. Из этого же рисунка следует, что для интенсивного окисления фосфора содержание CaO в шлаке должно быть высоким (более 45%).

Если нужно получить сталь с повышенным содержанием углерода, то готовый мягкий металл науглероживают в ковше коксиком, графитом или термоантрацитом.

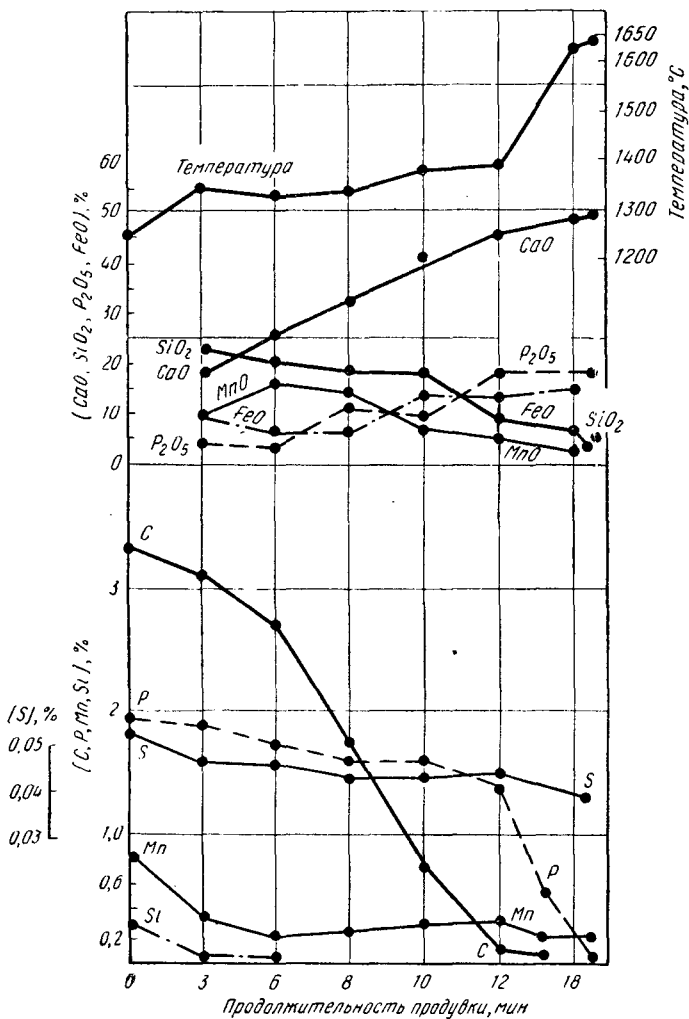
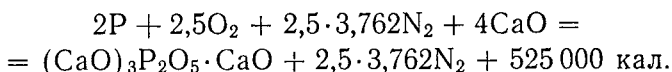
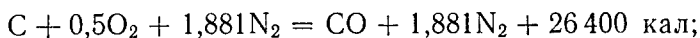
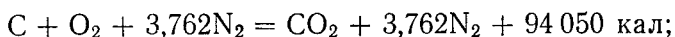
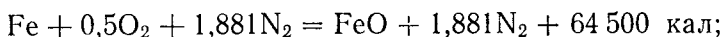
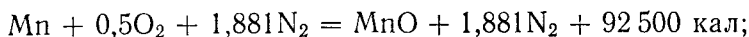
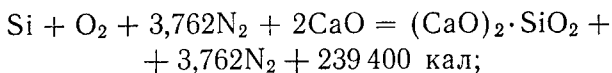


Рис. 30. Изменение состава металла, шлака и температуры в течение томасовской плавки



## Окисление элементов в томасовском конвертере

Ниже показаны реакции окисления примесей в зоне дутья с учетом офлюсования известью образующихся окислов, обладающих кислотными свойствами:



В конвертере при окислении примесей тепловые эффекты несколько ниже, так как с повышением температуры операции они снижаются. В табл. 15 приведены значения получаемого ванной тепла при различных температурах от окисления 1 кг элемента для условий подачи обычного воздуха, воздуха, содержащего до 30% кислорода, и при подаче чистого технического кислорода (условно 100% O<sub>2</sub>) в основном конвертере с учетом офлюсования кислотных окислов известью.

При сравнении тепловых эффектов окисления кремния в бессемеровском и томасовском процессах видно, что в основном конвертере и с участием извести при этой реакции выделяется меньше тепла. Это объясняется затратами тепла на нагрев извести. Закись железа и закись марганца являются окислами с основными свойствами и, следовательно, не ошлаковываются. При окислении железа и марганца в основном конвертере выделяется меньше суммарного тепла, чем в бессемеровском конвертере, так как при томасировании заметно меньше силикатов железа и марганца, в результате чего снижается добавочное тепло шлакообразования.

Более наглядно выявляется роль отдельных элементов чугуна при томасировании, когда определяется повышение температуры в результате окисления 1% эле-

Тепловые эффекты окисления 1 кг элемента  
при основном конвертерном процессе, ккал

| Реакция   | Вид дутья  | Температура процесса, °С |      |      |
|---|--|--------------------------|------|------|
|   |  | 1200                     | 1400 | 1600 |
| $2[P]_{Fe} + 2,5\{O_2\} + 4(CaO) = (CaO)_3P_2O_5 \cdot CaO$ | Воздух (21% O <sub>2</sub> )                         | 4350                     | 3760 | 3040 |
|   | Воздух, обогащенный кислородом (30% O <sub>2</sub> ) | 4860                     | 4350 | 3750 |
|   | Кислород (100% O <sub>2</sub> )                      | 5700                     | 5350 | 4900 |
| $[Si]_{Fe} + \{O_2\} + 2(CaO) = (CaO)_2 \cdot SiO_2$        | Воздух (21% O <sub>2</sub> )                         | 5160                     | 4780 | 4150 |
|   | Воздух, обогащенный кислородом (30% O <sub>2</sub> ) | 5600                     | 5300 | 4770 |
|   | Кислород (100% O <sub>2</sub> )                      | 6350                     | 6090 | 5790 |
| $[Mn]_{Fe} + 0,5\{O_2\} = (MnO)$                            | Воздух (21% O <sub>2</sub> )                         | 1313                     | 1310 | 1240 |
|   | Воздух, обогащенный кислородом (30%)                 | 1450                     | 1440 | 1400 |
|   | Кислород (100%)                                      | 1670                     | 1660 | 1650 |
| $[Fe] + 0,5\{O_2\} = (FeO)$                                 | Воздух (21% O <sub>2</sub> )                         | 830                      | 625  | 570  |
|   | Воздух, обогащенный кислородом (30% O <sub>2</sub> ) | 940                      | 760  | 725  |
|   | Кислород (100% O <sub>2</sub> )                      | 1120                     | 980  | 970  |
| $[C]_{Fe} + \{O_2\} = \{CO_2\}$                             | Воздух (21% O <sub>2</sub> )                         | 5040                     | 4390 | 3840 |
|   | Воздух, обогащенный кислородом (30% O <sub>2</sub> ) | 6110                     | 5660 | 5300 |
|   | Кислород (100% O <sub>2</sub> )                      | 7820                     | 7690 | 7620 |
| $[C]_{Fe} + 0,5\{O_2\} = \{CO\}$                            | Воздух (21% O <sub>2</sub> )                         | 1240                     | 940  | 660  |
|   | Воздух, обогащенный кислородом (30% O <sub>2</sub> ) | 1860                     | 1570 | 1390 |
|   | Кислород (100% O <sub>2</sub> )                      | 2630                     | 2600 | 2540 |

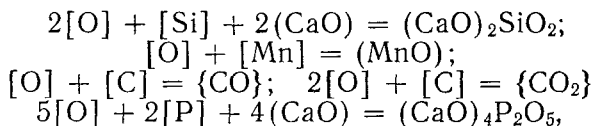
мента или 1 кг на 100 кг чугуна с учетом флюсования кислотных окислов известью:

| Температура, °С . . . . .   | 1200 | 1400 | 1600 |
|---|------|------|------|
| Окисляющийся элемент, продукты реакции:                           |      |      |      |
| P→(CaO) <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·CaO . . . . . | 127  | 106  | 85   |
| Si→(CaO) <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub> . . . . .                 | 150  | 132  | 115  |
| Mn→(MnO) . . . . .  | 38   | 37   | 35   |
| Fe→(FeO) . . . . .  | 24   | 18   | 16   |
| C→{CO <sub>2</sub> } . . . . .                                    | 148  | 123  | 107  |
| C→{CO} . . . . .  | 36   | 26   | 18   |

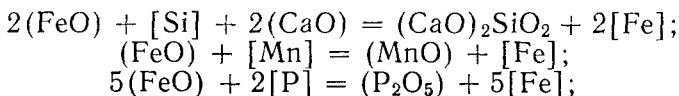
Видно, что фосфор является основным теплоносителем. При окислении кремния хотя и выделяется много тепла и это может поднять температуру процесса, но в томасовском чугуне мало кремния и нельзя допускать его увеличения, так как окислы кремния разъедают футеровку в первом и втором периодах операции, когда известь еще не растворилась в шлаке. Кроме того, увеличение содержания кремния в чугуне приводит к выбросам и может снизить растворимость фосфатных шлаков. Повышение содержания марганца в чугуне также нежелательно, так как он будет задерживать окисление фосфора.

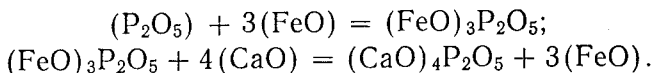
Поскольку при донном дутье в томасовском конвертере создаются подобные же гидродинамические условия, как и в бессемеровском конвертере, то и здесь следует ожидать преимущественное окисление примесей чугуна в зоне циркуляции. Отличие заключается в том, что вследствие более холодного начала процесса несколько большая доля (до 17%) углерода в томасовском конвертере окисляется до CO<sub>2</sub> по сравнению с бессемеровским процессом (9—12% C).

Процессы окисления примесей и флюсования окислов могут быть изображены следующими реакциями:



или





Так же как и в бессемеровском конвертере, при томасировании в первом периоде содержание растворенного кислорода в ванне регулируется кремнием, так как фронт реакции окисления марганца и кремния на поверхности футеровки конвертера и шлака и на поверхности шлаковых включений достаточно большой и, следовательно, кислород в металле не может заметно превышать значения, соответствующие равновесию с кремнием. Фосфор в первом периоде окисляться не может, так как известь еще не растворилась в шлаке.

В соответствии с указанными выше реакциями равновесные концентрации кислорода с кремнием определяются уравнением

$$\lg K_{\text{Si}} = \lg \frac{1}{[\% \text{Si}] [\% \text{O}]^2} = \frac{31000}{T} - 12,15,$$

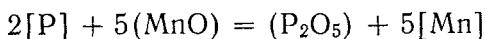
а равновесные концентрации кислорода с фосфором — по уравнению

$$\lg K_{\text{P}} = \lg \frac{a_{\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_5}}{[\% \text{P}]^2 [\% \text{O}]^5 a_{\text{CaO}}} = \frac{71667}{T} - 28,73.$$

По мере окисления кремния и марганца концентрация растворенного в ванне кислорода увеличивается и при достижении достаточной температуры и снижении вязкости металла начинается интенсивное окисление углерода в зоне продувки и в зоне циркуляции. Теперь уже углерод является регулятором окисленности ванны, однако концентрация кислорода в ней остается сверхравновесной, так как фронт реакции окисления углерода сравнительно небольшой и ограничен пузырями окиси углерода и азота.

К моменту, когда углерод окислится до 0,04—0,05% (более низкое содержание получить трудно, так как в футеровке имеется углерод смолы), известь успевает раствориться в шлаке и фосфор начинает весьма интенсивно окисляться (кислорода и извести для реакции в ванне достаточно). В это время переменная концентрация растворенного кислорода в ванне определяется, как это видно из приведенной выше формулы, содержанием фосфора и активностью фосфата кальция и окиси кальция в шлаке.

Кривая изменения содержания марганца сначала убывает, затем увеличивается, а потом снова убывает (рис. 30), т. е. образуется так называемый марганцевый горб. Марганец восстанавливается из шлака в металл в результате реакции с фосфором:

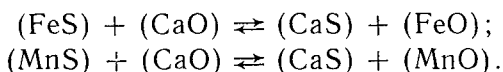


во время интенсивного его окисления. Когда же фосфора в металле остается мало, то под воздействием кислорода дутья марганец снова окисляется и переходит в шлак.

### *Удаление серы в томасовском конвертере*

Поскольку томасовский процесс протекает в конвертере с основной футеровкой и с использованием извести для шлакообразования, то можно было бы ожидать достаточно полного удаления серы из расплава. Однако десульфурация в томасовском конвертере проходит очень слабо, так как к тому времени когда известь становится активной и могла бы ошлаковать серу, в шлаках еще много FeO.

Сера хорошо растворяется в металле, так как FeS и железо взаиморастворимы. Необходимо стремиться перевести серу в соединения CaS и MnS. Сульфид марганца образуется при перевозке чугуна из доменного цеха и в миксере при достаточно большом содержании марганца в чугуне. В шлаке FeS и MnS взаимодействуют с известью:



Из реакции следует, что для успешного перехода серы в стойкое соединение необходимо иметь в шлаке мало FeO. Это особенно хорошо выявляется, когда содержание FeO в шлаке ниже 2,0%. Для успешного удаления серы необходимо иметь высокоосновный и жидкоподвижный шлак. В томасовском конвертере к концу плавки получают высокоосновные шлаки, но они недостаточно жидкоподвижны. Поэтому коэффициент распределения серы между шлаком и металлом  $\eta_S = (S) : [S] \leq \leq 4 \div 5$ . Преобладающее влияние на коэффициент распределения серы оказывает соотношение между основными и кислотными окислами в шлаке. При конечной основности шлака  $B = \% CaO : (\% SiO_2 + \% P_2O_5) > > 3,5$  его серопоглотительная способность достаточна.

Металл в томасовском конвертере часто приходится охлаждать. Для этого добавляют руду, окалину или рудноизвестковые брикеты к началу третьего периода. Если металл охлаждают скрапом, то его добавляют в конвертер до заливки чугуна.

#### *Томасирование чугуна с большим содержанием кремния и малым содержанием фосфора*

При большом содержании кремния в томасовском чугуне принимают меры для его снижения.

В настоящее время для предварительного окисления кремния чугун продувают кислородом в ковшах на станциях подготовки чугуна, располагающихся на территории завода между доменным и сталеплавильным цехом. Кислород под давлением 3—8 ат подают по трубкам или водоохлаждаемым фурмам. Расход кислорода составляет 3—8 м<sup>3</sup>/т чугуна. Температура чугуна в результате продувки повышается на 50—80° С. Этим способом удается снизить содержание кремния на 50%. Продувка сопровождается сильным дымообразованием вследствие одновременного окисления железа. При подаче вместо кислорода паро-кислородной смеси (63% пара и 37% кислорода) заметно уменьшается дымообразование. В ряде случаев во время продувки чугуна кислородом добавляют в ковш окислители, флюсы и плавиковый шпат для уменьшения дымообразования и интенсификации удаления серы и кремния.

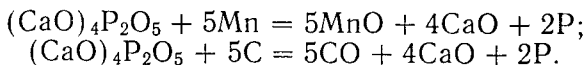
При недостаточном содержании фосфора в томасовском чугуне для приведения операции к нормальной по тепловому балансу иногда добавляют феррофосфор в плавку. При достаточно нагретой футеровке лучше проводить процесс по следующей схеме: загружать в конвертер лишь часть расчетного количества извести, проводить первый период плавки; удалять первичный шлак, загружать остальное количество извести и доводить плавку до конца. При сравнительно небольшом количестве вторичного шлака в конвертере в нем содержится достаточное количество окислов фосфора для последующего его использования.

Быстро подсчитать необходимое количество извести на плавку можно по эмпирической формуле

$$\text{CaO} (\%) = [\text{Si в чугуне} (\%) + \text{P в чугуне} (\%)] \cdot 6.$$

#### *Раскисление и науглероживание томасовской стали*

При раскислении томасовской стали и особенно при науглероживании появляется опасность обратного перехода фосфора из шлака в металл по реакциям



Чем выше температура металла и больше шлака, тем интенсивней пойдут эти реакции. Поэтому следует принимать меры для предупреждения соприкосновения раскислителей со шлаком.

Кипящую сталь раскисляют ферромарганцем, добавляемым в кусках размером 80—100 мм на струю при выпуске металла в ковш. Потом добавляют алюминий из расчета 100—300 г/т. Количество необходимого алюминия определяют по содержанию оставшегося в расплаве углерода. Иногда часть этого алюминия добавляют в изложницы во время разливки, чтобы регулировать нормальное кипение металла. При раскислении спокойной низкоуглеродистой стали на струю забрасывают последовательно ферромарганец, 45%-ный ферросилиций и алюминий.

Спокойную сталь с повышенным содержанием углерода раскисляют так же, но употребляется жидкий ферромарганец или зеркальный чугунок, который сливают на струю металла при выпуске из конвертера и одновременно добавляют науглероживатель в виде кокса, графита, термоантрацита или древесного угля в бумажных пакетах. После этого подают ферросилиций и алюминий.

Полуспокойную сталь раскисляют следующим образом: на струю металла забрасывают ферромарганец, после чего вводят 45%-ный ферросилиций из расчета получения в металле после угара 0,07—0,10% Si. Степень раскисленности стали корректируют алюминием в изложницах или в центральной при сифонном способе разливки стали.

Во всех случаях любые добавки можно вводить в металл до момента наполнения ковша на  $\frac{1}{2}$  его высоты.

Как было отмечено выше, в томасовском конвертере заканчивают продувку при содержании в металле 0,04—0,05% С, 0,04—0,05% Р. При таком низком содержании углерода в растворе расплава концентрация кислорода достигает 0,07—0,09%. Кроме того, в расплаве содержится азота 0,018—0,024%. Азот и фосфор повышают прочностные свойства (предел прочности и текучести), твердость, но резко снижают пластические свойства стали: относительное удлинение и ударную вязкость, особенно при минусовых температурах. Совместное действие азота, кислорода и фосфора отрицательно влияет на качество стали. При раскислении такой высокоокисленной стали создается обилие включений в виде окислов, которые не успевают полностью удалиться, и они остаются в металле. Во время кристаллизации азот выделяется из пересыщенного раствора в виде нит-

ридов, что вызывает старение стали. Склонность к старению, хрупкость и снижение пластических свойств томасовской стали сильно ограничивают ее применение в народном хозяйстве.

Основные технико-экономические показатели томасовского производства:

|  |           |
|--|-----------|
| Емкость конвертеров, т . . . . .                   | 18—65     |
| Продолжительность продувки, мин:                   |           |
| воздухом . . . . .                                 | 16—20     |
| воздухом, обогащенным кислородом . . . . .         | 12—15     |
| Выход годного, % от массы чугуна . . . . .         | 85—88     |
| Количество шлака, % от массы чугуна . . . . .      | 22—28     |
| Расход извести, % от массы чугуна . . . . .        | 12—18     |
| Содержание $P_2O_5$ в шлаке, % . . . . .           | 16—22     |
| Стойкость футеровки, плавки . . . . .              | 300—450   |
| Стойкость днищ, плавки . . . . .                   | 40—80     |
| Живое сечение сопел, см <sup>2</sup> /т . . . . .  | 15—18     |
| Расход воздуха, м <sup>3</sup> /т чугуна . . . . . | 350—450   |
| Расход чугуна на 1 т годных слитков, т . . . . .   | 1,15—1,18 |
| Годовая производительность цеха, тыс. т:           |           |
| при установке четырех конвертеров по 25 т          | 300       |
| при установке четырех конвертеров по 40 т          | 700       |

В табл. 16 и 17 приведены материальный и тепловой балансы томасовской плавки. Следует обратить внимание на сравнительно низкий выход жидкого металла, а также на большие потери тепла в течение процесса, которое уносится газами из конвертера.

ТАБЛИЦА 16

Материальный баланс томасовской плавки (до раскисления) на 100 кг металлической шихты

| Поступило на плавку, кг        |         | Получено, кг                |         |
|--------------------------------|---------|-----------------------------|---------|
| Чугуна жидкого . . . . .       | 100,00  | Стали . . . . .             | 89,615  |
| Воздуха . . . . .              | 39,763  | Шлака . . . . .             | 20,937  |
| Извести . . . . .              | 9,372   | Корольков в шлаке . . . . . | 1,000   |
| Из кладки конвертера . . . . . | 1,600   | Газов . . . . .             | 39,183  |
| Всего . . . . .                | 150,735 | Всего . . . . .             | 150,735 |

### Пути совершенствования томасовского процесса

В последние годы во Франции, Бельгии и ФРГ разрабатывают новые технологии ведения процесса тома-



Тепловой баланс томасовской плавки (до раскисления)  
на 100 кг металлической шихты

| Приход, ккал (%)       |                      | Расход, ккал (%)             |                      |
|------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|
| Физическое тепло:      |                      | Энтальпия:                   |                      |
| чугуна . . . . .       | 24 660(39,3)         | стали . . . . .              | 32 100(51,3)         |
| воздуха . . . . .      | 527(0,8)             | шлака . . . . .              | 11 700(18,6)         |
| Тепло от окис-         |                      | уходящих                     |                      |
| ления:                 |                      | газов <sup>1</sup> . . . . . | 14 692(23,4)         |
| углерода . . . . .     | 11 615(18,5)         | Тепло на разло-              |                      |
| марганца . . . . .     | 1 600(2,8)           | жение:                       |                      |
| кремния . . . . .      | 3 711(5,9)           | CaCO <sub>3</sub> . . . . .  | 361(0,6)             |
| железа . . . . .       | 3 200(5,1)           | влаги . . . . .              | 900(1,4)             |
| фосфора . . . . .      | 11 650(18,6)         | Потери на луче-              |                      |
| Тепло шлакообра-       |                      | испускание, тепло-           |                      |
| зования . . . . .      | 5 692(9,0)           | проводность . . . . .        | 2 902(4,7)           |
| <b>Всего . . . . .</b> | <b>62 655(100,0)</b> | <b>Всего . . . . .</b>       | <b>62 655(100,0)</b> |

<sup>1</sup> Из них на нагревание, ккал (%): CO и CO<sub>2</sub> — 3350(5,3); N<sub>2</sub> — 11150(17,8); H<sub>2</sub> — 153(0,2); O<sub>2</sub> — 39(0,1). Всего 14692(23,4).

сирования для снижения в готовой стали содержания азота и фосфора. Добавляя в третьем периоде операции без остановки продувки известняк, руду и окалину в количестве 30—65 кг/т чугуна, снижают содержание азота до 0,008% и фосфора до 0,045%. Добавки усиливают дегазацию и несколько снижают температуру металла: и то и другое благоприятно влияет на ограничение растворимости азота в металле.

На рис. 31 показано изменение содержания примесей в металле томасовского процесса при использовании охладителей — скрапа и известняка в момент перехода к окислению фосфора и изменение содержания растворенного азота в металле. Видно, что в результате действия охладителей содержание азота немного снизилось. Другой пример показывает, что добавка руды в качестве охладителя с целью усиления дегазации даже при продувке кислородом оказывается лучшим средством не только для снижения азота в стали, но и для сокращения длительности плавки, так как фосфор окисляется одновременно с углеродом (рис. 32).

При дальнейших поисках средств улучшения качества стали было установлено, что азота в металле остается меньше в случае более холодного окончания плавки; при сокращении длительности контакта дутья с ме-

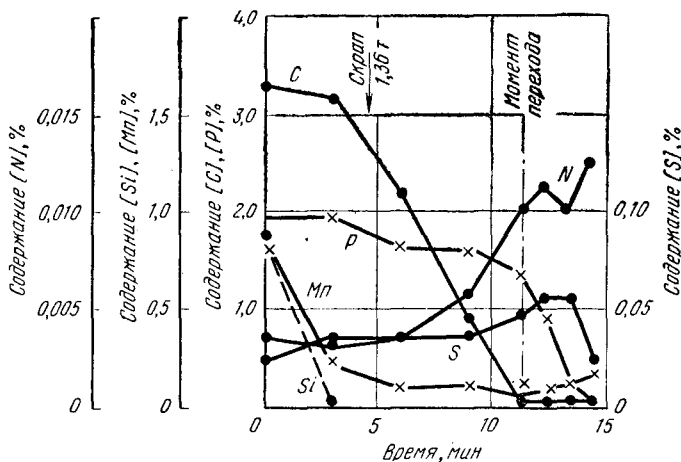


Рис. 31. Изменение состава металла и азота в течение плавки с применением охладителей

таллом; меньшей глубине ванны; меньшем содержании азота в продуваемых газах; более коротком втором периоде плавки, когда при очень большой скорости окисления углерода наблюдают небольшое снижение концентрации азота в металле.

Для проверки обнаруженных зависимостей начали проводить плавки с охлаждением рудой и окалиной; с применением в качестве дутья смесей ( $O_2 + H_2O$ ) и ( $O_2 +$

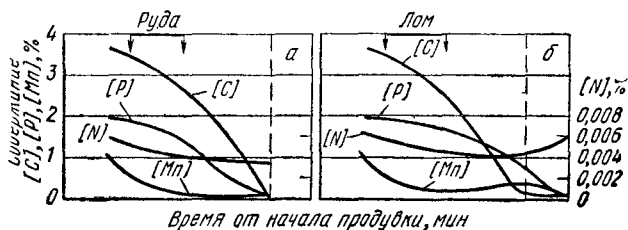


Рис. 32. Продувка металла кислородом сверху в 3-т конвертере:

а — добавка руды; б — добавка лома

CO<sub>2</sub>), в которых парциальное давление азота значительно меньше, чем в воздушном дутье; с использованием извести вместе с содой; с паро-воздушным или паро-кислородо-воздушным дутьем.

Была проверена технология плавки с двойной продувкой (PN сталь), при которой сначала заливают в конвертер 50—60% чугуна и загружают всю известь. Продувку ведут до получения мягкого металла, затем прекращают подачу дутья и заливают вторую порцию чугуна. Возникают бурные реакции между окислами железа, шлака и примесями чугуна. Вторую продувку проводят в течение 1—2 мин. Содержание фосфора снижается до 0,04—0,045% и несколько уменьшается содержание окислов железа в шлаке. Окончательное содержание азота в стали получается несколько ниже, так как в первой половине плавки ванна была более мелкой и контакт металла с дутьем был менее продолжительным. Кроме того, общая продолжительность операции была на 4 мин меньше обычной (рис. 33).

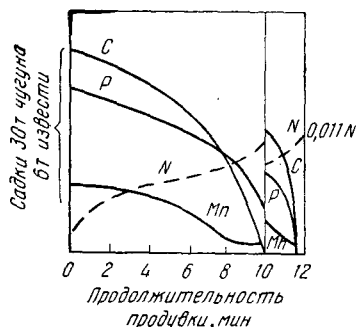


Рис. 33. Изменение состава металла и азота в течение томасовской плавки при двойной продувке (PN—сталь)

При боковой подаче дутья в металл в обычном конвертере, приспособленном для такой продувки, также уменьшается время контакта металла с дутьем, и концентрация азота снижается до 0,0070—0,0083%. Но при этом способе наблюдают выбросы, производительность и стойкость конвертера снижаются, поэтому способ этот не получил распространения. На рис. 34 показаны три варианта возможного осуществления боковой продувки в 30-т конвертере: в наклонном положении с особым расположением сопел в днище; с возможностью регулирования заглубления дутья путем различного наклона конвертера и боковой продувкой в турбоконвертере.

Для снижения содержания фосфора в металле практикуют работу на двух шлаках. При достижении содержания фосфора в металле 0,05—0,08% осуществляют повалку конвертера, снимают фосфористый шлак и на-

водят новый шлак, добавляя известь с содой, окалину и шамотный бой, после чего в течение 15—45 с проводят продувку. При этом удается снизить содержание фосфора до 0,015—0,030% и серы до 0,02%. Иногда вместе с добавочными материалами для компенсации потерь тепла добавляют соду и силикокальций в равных количествах.

Еще в 1876 г. Д. К. Чернов указывал на целесообразность применения в конвертерных процессах обогащенного кислородом воздуха.

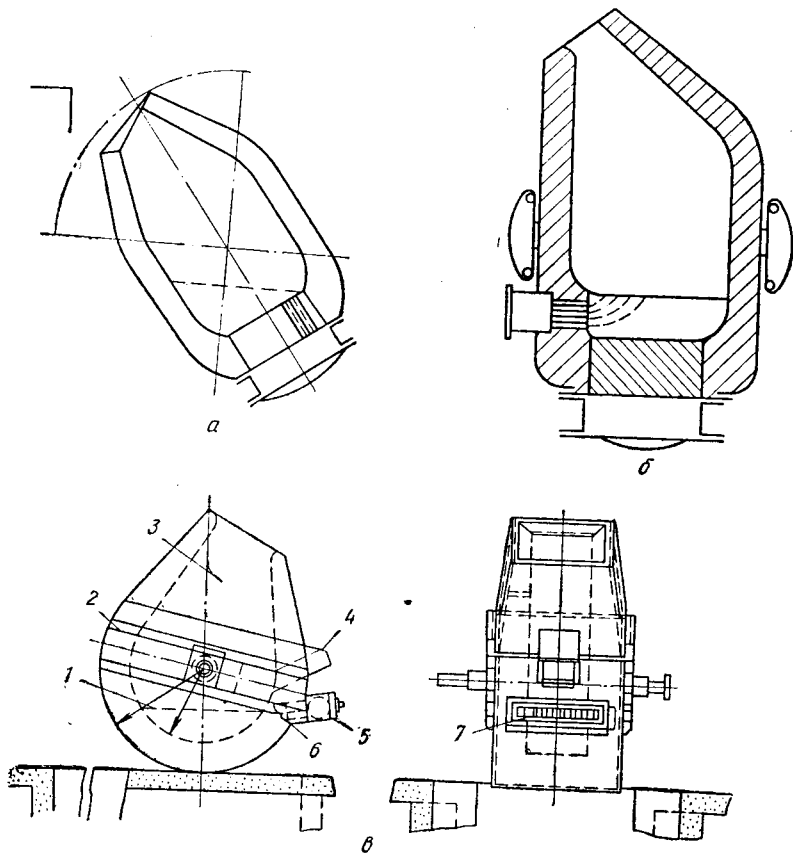


Рис. 34. Варианты томасирования с целью снижения содержания азота в стали:

*a* — через днище с особым расположением сопел; *б* — сбоку конвертера; *в* — сбоку в турбоконвертере; 1 — уровень металла; 2 — футеровка; 3 — отверстие для отбора проб газа; 4 — дверцы; 5 — воздушная коробка; 6 — фурмы; 7 — отверстие для наблюдения

Следствием такой технологии, кроме повышения качества стали, является уменьшение количества азота в дутье, проходящего через металл, и, следовательно, уменьшение расхода тепла на его нагрев. Это приводит к появлению избытка тепла во время плавки, а следовательно, к возможности перерабатывать скрап, руду, или окалину. Часто в качестве охладителя используют известняк, так как  $\text{CO}_2$ , выделяющаяся при его разложении является и дополнительным окислителем, и барботирующим газом. Такие присадки понижают содержание азота в газовой фазе, что обуславливает ослабление поглощения азота металлом. Добавляемые же окислы железа способствуют более раннему растворению извести в шлаке, что ускоряет реакции окисления фосфора.

На заводах принят такой режим дутья: первые 3—4 мин продувают чугуном воздухом, после чего включают подачу технического кислорода, поддерживая в смеси 30—40%  $\text{O}_2$ , и прекращают подачу кислорода при содержании в металле 0,05—0,10% P. Если плавка проходит с выбросами, то временно отключают подачу кислорода. Плавку проводят с одним или двумя шлаками и обязательно около половины расчетного количества извести заменяют известняком.

В табл. 18 приведены сравнительные данные по производительности конвертера, содержанию азота, фосфора и серы в стали при условии продувки чугуна воздухом, обогащенным кислородом воздухом (три варианта) и парокислородным дутьем.

Исследование поведения примесей на плавках с донным дутьем показало, что интенсивное поглощение металлом азота начинается только при сравнительно низких концентрациях углерода в расплаве; до этого содержание азота может даже уменьшаться, так как вымывание азота пузырьками окиси углерода в единицу времени проходит с большей интенсивностью, чем интенсивность его растворения в металле из дутья. Поэтому наиболее целесообразно начинать подавать кислород в дутье именно во второй половине операции, когда металл способен поглощать больше азота. Кроме того, в это же время или немного раньше целесообразно добавлять в конвертер известняк и руду.

На рис. 35 показано изменение содержания примесей при плавке в томасовском конвертере на обогащенном кислородом дутье с добавками известняка и руды.

Сравнительные данные томасовского процесса  
при различном составе дутья

| Параметр  | Дутье          |                                    |         |        |                            |
|---|----------------|------------------------------------|---------|--------|----------------------------|
|   | воз-<br>душное | обогащенное (30 % O <sub>2</sub> ) |         |        | парокси-<br>слюрод-<br>ное |
|   |                | I                                  | II      | III    |                            |
| Расход материалов, %<br>от массы заливаемого<br>чугуна: |                |                                    |         |        |                            |
| известь   | 13—15          | 13—15                              | 13—15   | 11—13  | 13—15                      |
| скрап   | 3—9            | 15—20                              | 5,5—7,5 | —      | 6—9                        |
| известняк   | —              | —                                  | —       | 3,5    | —                          |
| железная руда   | —              | —                                  | 2—3     | 3—4    | —                          |
| Расход кислорода, м <sup>3</sup> /т<br>чугуна           | —              | 21                                 | 21      | 21     | 50                         |
| Содержание в стали, %:                                  |                |                                    |         |        |                            |
| азота   | 0,0110         | 0,0082                             | 0,0063  | 0,0049 | 0,0023                     |
| фосфора при плавке:                                     |                |                                    |         |        |                            |
| с одним шлаком  | 0,046          | 0,046                              | 0,034   | —      | —                          |
| с двумя шлаками   | —              | —                                  | —       | 0,019  | 0,019                      |
| серы  | 0,034          | 0,034                              | 0,023   | 0,024  | 0,020                      |
| Производительность<br>16-т конвертера, т/мин            | 1,1            | 1,5                                | 1,5     | 1,5    | 1,9                        |

Отчетливо видно, что содержание азота в расплаве в начале продувки снижается от 0,007 до 0,005 %.

Сопоставление интенсивности окисления углерода и фосфора при обычном томасировании воздухом с окислением углерода при плавке, проведенной на обогащенном кислородом воздухе и с добавками известняка и руды, изображено на рис. 36.

Из графика видно, что начиная со второй минуты продувки, когда закончилось окисление кремния, фосфор быстро выгорает и скорость его окисления еще более увеличивается, когда начинают добавлять кислород в дутье. С этого времени скорость окисления углерода становится почти такой же, как и скорость окисления фосфора.

Все же необходимая концентрация фосфора в метал-

ле 0,04—0,05% достигается при этом варианте ведения томасирования лишь при очень низких концентрациях углерода. Следовательно, такая степень обогащения воздуха кислородом (30—40%) не может обеспечить создание активного дефосфорирующего шлака на более

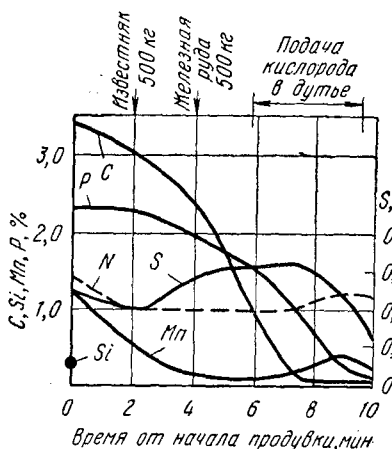


Рис. 35. Изменение состава металла и содержания азота в течение томасовской плавки в 16-т конвертере при продувке воздухом с 30% O<sub>2</sub> и добавкой известняка и руды

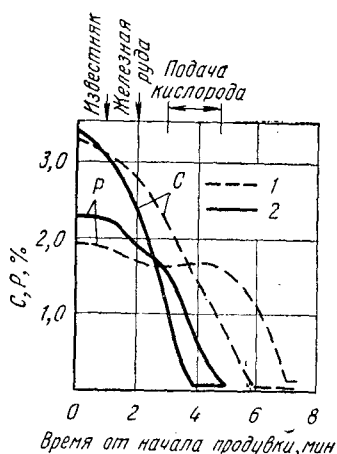


Рис. 36. Сравнение интенсивности окисления C и P в течение плавки на воздушном дутье и на обогащенном кислородом воздухе с добавкой известняка и руды (— — — — — воздушное дутье; — — — — — обогащенный кислородом воздух)

раннем этапе плавки. Поэтому этот вариант кислородно-конвертерного процесса не позволяет работать «с перехватом», т. е. останавливать дутье при более высокой концентрации углерода. Металл продувают до содержания углерода 0,04—0,05% и если необходимо, то металл дополнительно науглероживают в ковше термоантрацитом, электродным боем и т. п. Но нельзя отрицать преимущества этой технологии — получения лучшей по качеству стали с содержанием азота 0,005—0,007% и повышения производительности конвертера.

При обогащении воздуха кислородом до 30—40% O<sub>2</sub> расход кислорода составляет 20—30 м<sup>3</sup>/т чугуна. Стойкость футеровки конвертера, днищ и фурм такая же, как и при воздушном дутье. Число плавки между сменой днищ увеличивается вследствие сокращения про-

должительности продувки. Количество лома для охлаждения металла зависит от количества добавляемой на плавку руды.

### *Донная продувка чугуна в конвертере кислородом*

Постоянные поиски совершенствования томасовского производства и улучшения качества стали привели к созданию способов передела высокофосфористого и обычного мартеновского чугунов в конвертерах с донным кислородным дутьем.

Так, в ФРГ на заводе в Зульцбах-Розенберге используют процесс ОВМ в 24-т конвертере с днищем эллиптической формы. В днище симметрично на одной его половине размещено 10—15 фурм. Было установлено, что при таком расположении фурм обеспечивается интенсивное перемешивание металла. Кислород подают через металлические или медные сопла, вмонтированные в фурмы, через которые пропускают водородсодержащий газ (природный газ, пропан или жидкое топливо), экранирующий по периферии кислородные струи. Кислород и газ подают под большим давлением, в результате чего очаги встречи кислорода с жидким металлом отдаляются от фурм. Это приводит к повышению стойкости днища и фурм. Кроме того, эндотермическое разложение части природного газа снижает температуру в зоне реакции, что также способствует стойкости фурм и днища конвертера и уменьшению образования бурого дыма.

В результате стойкость днищ увеличилась до 200 плавов вместо 50, обычно наблюдаемых при томасовском процессе. При стойкости футеровки конвертера 400 плавов приходится лишь один раз заменять днище за кампанию.

Так как при этой технологии плавка протекает спокойно без выбросов, то садку конвертера увеличивают с 24 до 30 т, доводя при этом количество лома в шихте до 28—40%. Все это обуславливает значительное повышение производительности конвертера. Выход годной стали при этом процессе достигает 89,5%. Концентрация азота в готовой стали при использовании технического кислорода чистотой 98% составляет 0,005—0,006%, а при чистоте кислорода 99% 0,004%, что является вполне приемлемым для стали, предназначенной для глубокой вытяжки и холодной штамповки. Процесс является до-



статочно гибким. При выплавке автоматной стали с повышенным содержанием азота (до 0,01%) к продувочному газу добавляют азот.

Во Франции на заводе в Лауре в томасовском конвертере садкой 18—20 т выплавляют сталь процессом LWS (Loire — Wendel — Sidelor). В набивном днище конвертера установлены медные трубки диаметром 11/13 мм, по которым подают пар,  $\text{CO}_2$ , природный газ или жидкое топливо. Кислород подают под давлением 15 ат, пар или  $\text{CO}_2$  под давлением 11 ат. Расход кислорода составляет до 120 м<sup>3</sup>/мин, пара (при температуре 175—185°С) 110 м<sup>3</sup>/мин. При использовании смеси газов ( $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ ) расходы соответственно составляют 90 и 70 м<sup>3</sup>/мин. Продолжительность продувочного периода составляет 8—9 мин; стойкость днищ 110 плавов. В настоящее время пытаются довести стойкость днищ до 200 плавов.

Выход годных слитков при этом процессе достигает 93,5%. Сообщают, что при подаче пара содержание водорода в среднеуглеродистой стали выше, чем в обычной стали этого сорта. При выплавке мягких сортов стали не наблюдают повышения содержания водорода. Содержание азота в стали к моменту окончания операции составляет около 0,0015%, но во время выпуска концентрация азота повышается на 0,001—0,002%.

Новые процессы ОВМ и ЛВС по переработке высокофосфористого чугуна быстро распространяются во Франции и Бельгии. В настоящее время уже 10 конвертеров емкостью до 80 т работают с донной продувкой чугуна кислородом. По прогнозу к 1974 г. мощность конвертеров, работающих этими процессами, достигнет в Бельгии 1,6 млн. т, в Люксембурге 0,5 млн. т, во Франции 1,8 млн. т, в ФРГ 1,9 млн. т.

В США процесс КУ—БОП [(Q—BOP (quiet basic oxygen process)], т. е. спокойный основной кислородный процесс, был проверен на 250 плавках и доведен до стадии пормышленного внедрения. В качестве экранирующей среды для кислородных струй используют водородсодержащие газы или жидкое топливо. Предполагают также вдвухать в жидкий металл через фурмы вместе с кислородом порошкообразные материалы.

Опубликовано, что взамен мартеновских печей на заводе фирмы в Фаерфильде сооружают два конвертера садкой по 200 т для кислородного донного дутья. Тех-

нико-экономические расчеты показывают, что затраты на строительство конвертеров этого типа при реконструкции мартеновских цехов примерно в 2 раза ниже, чем при сооружении кислородного конвертера ЛД с верхним дутьем. Поэтому перечисленные выше процессы приобретают большое значение при реконструкции мартеновских и томасовских цехов.

Донная продувка чугуна кислородом в конвертере (КУ—БОП) будет также осуществлена на трех 180-т конвертерах завода в Гери фирмы Юнайтед Стейтс стил взамен ранее запланированных ЛД конвертеров. Считают, что выплавка стали с донной продувкой кислородом обеспечит длительность цикла менее 30 мин, и при спокойном течении плавки без выбросов повысится выход годного. Исследования на производстве в ближайшие годы и технико-экономический анализ результатов дадут возможность сделать вывод о целесообразности развития нового процесса плавки стали в конвертерах с донным кислородным дутьем.

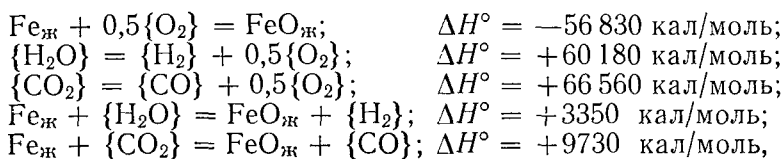
*Продувка чугуна в конвертере смесью газов  
( $H_2O+O_2$ ), ( $CO_2+O_2$ ), ( $H_2O+O_2$ —воздух)*

Целью использования указанных газовых смесей с низким содержанием азота является, во-первых, снижение содержания азота в готовой стали; во-вторых, в результате реакции диссоциации пара и углекислого газа снижение температуры ванны в реакционной зоне (температура также снижается в результате нагрева той части  $H_2O$  и  $CO_2$ , которая уходит из ванны в недиссоциированном состоянии); в-третьих, ускорение процесса вследствие использования дутья с более высоким окислительным потенциалом, чем воздух.

Содержание азота в металле может быть значительно снижено при использовании для дутья одной из указанных смесей. Так, например, в смесях ( $H_2O+O_2$ ) или ( $CO_2+O_2$ ), используемых для продувки чугуна (при содержании 99,5% кислорода в техническом кислороде), концентрация азота очень мала.

Для предупреждения частичного наводороживания металла рекомендуют использовать смеси ( $H_2O+O_2$ ) или ( $H_2O+O_2$ —воздух) при выплавке низкоуглеродистой стали. При плавке стали с повышенным содержанием углерода можно пользоваться смесью ( $CO_2+O_2$ ).

Если в смеси газов имеется ( $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ) или ( $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ), то реакция окисления железа в зоне дутья ввиду расхода тепла на диссоциацию  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  сопровождается выделением меньшего количества тепла, чем в случае окисления железа кислородом:



т. е. если при окислении 1 кг железа кислородом выделяется  $56830 : 56 = 1015$  ккал, то при окислении водяным паром или углекислым газом поглощается соответственно  $3350 : 56 = 60$  и  $9730 : 56 = 174$  ккал и, следовательно, температура в конвертере будет снижаться. Выяснено, что для получения в области фурм таких же температурных условий, какие существуют при воздушном дутье, паро-кислородная смесь (при степени ее использования не более 70% и температуре поступления в расплав  $200^\circ\text{C}$ ) должна состоять из 49  $\text{O}_2$  и 51% водяного пара (объемн.) или соответственно, 63 и 37% (по массе).

Подобный расчет для смеси ( $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ) при степени использования ее в расплаве 50% показывает, что смесь должна состоять из 49 кислорода и 51% (объемн.) двуокиси углерода или соответственно из 41 и 59% (по массе).

Принятая степень разложения пара, вероятно, соответствует действительным условиям, так как на практике подтверждено, что найденные соотношения являются оптимальными.

### *Продувка чугуна через дно конвертера паро-кислородной смесью*

Наиболее часто паро-кислородное дутье используют при переделе высокофосфористого чугуна в томасовских конвертерах. Конструкцию и футеровку конвертера при этом не изменяют, а лишь армируют днище медными трубками со стенками толщиной 1 мм для защиты доломитовых огнеупоров от гидратации. Для той же цели требуется, чтобы температура паро-кислородной смеси в воздушной коробке была не ниже  $200^\circ\text{C}$ . Следо-

вательно, пар должен быть перегрет до 370—400° С, а кислород перед смешением с паром необходимо подогреть в теплообменниках или рекуператорах.

Как было отмечено выше, считают, что пар не успевает быть использованным более чем на 70%. Но при смеси из 37% пара и 63% кислорода (95% чистоты) на единицу объема в ванну попадает 0,79 м<sup>3</sup> кислорода по сравнению 0,21 м<sup>3</sup> кислорода при работе на воздушном дутье. Следовательно, можно уменьшить суммарную площадь сечения сопел или фурм в днище. Действительно, при продувке чугуна воздухом в 25-т конвертере число сопел составляло 280, а при применении паро-кислородной смеси и том же диаметре сопел число их было снижено до 130. При паро-кислородном дутье резко увеличивается количество кислорода, поглощаемого металлом из единицы объема подаваемого газа, и это значительно ускоряет процесс. На практике установлено, что длительность плавки при применении этого вида дутья сокращается на 40% по сравнению с плавкой на воздушном дутье при всех прочих равных условиях (см. табл. 16).

Но самым главным преимуществом при использовании этого вида дутья является обеспечение низкого содержания азота в готовой стали при условии употребления в смеси газов кислорода чистотой не ниже 95%. Ни одна технология массового производства стали из существующих в настоящее время не может обеспечить столь низкого содержания азота в стали, как продувка чугуна паро-кислородной смесью (табл. 19).

Во время процесса, когда интенсивно развиваются реакции диссоциации водяного пара, в металле повышается содержание водорода, иногда до 9—14 см<sup>3</sup> на 100 г металла. Этот факт сдерживает широкое применение паро-кислородного дутья при выплавке среднеуглеродистой стали вследствие возможности образования в ней флокенов. Предлагают применять эту технологию только для выплавки мягкой стали, в которой содержание водорода не увеличивается, так как к моменту окончания плавки содержание в металле растворенного кислорода велико и, следовательно, водород не может переходить в раствор.

На рис. 37 показано изменение содержания примесей при продувке паро-кислородной смесью. Видно, что процесс без «передувки» не может быть закончен. Даже

Содержание азота в стали,  
выплавленной различными способами

| Процесс  | Число плавов | Среднее содержание азота по плавкам данного варианта, % |
|--|--------------|---|
| Томасовский на дутье:  |              |   |
| воздушном . . . . .  | 125          | 0,0100  |
| обогащенном кислородом с добавкой скрапа . . . . .                     | 83           | 0,0083  |
| обогащенном кислородом с добавкой железной руды . . . . .              | 43           | 0,0060  |
| обогащенном кислородом с добавкой железной руды и известняка . . . . . | 20           | 0,0041  |
| паро-кислородом . . . . .  | 39           | 0,0019  |
| Мартеновский . . . . .   | 50           | 0,0060  |

при низких содержаниях углерода (0,04—0,05%) в металле остается много фосфора. Это означает, что шлак не успевает достичь полной фосфоропоглощительной способности. Поэтому на практике при содержании 0,04—0,06% P в металле сливают фосфористый шлак и добавляют соду (100 кг на 16 т металла) и снова продувают в течение 10—30 с. В результате в стали содержится 0,0020% N, 0,019% P и 0,021% S.

На одном из заводов в Англии в 60-т конвертерах из высокофосфористого чугуна получали мягкую сталь для глубокой штамповки (0,05% C, 0,30% Mn, 0,020% P, 0,022% S, 0,0011% N), осуществляя продувку паро-кислородной смесью. В случае, когда смесь подают с самого начала, удается перерабатывать лишь 10% скрапа от массы металлической шихты. Расход кислорода составляет 56,6 м<sup>3</sup>/т стали; чистота применяемого кислорода 99,5%. Плавки проводят с двумя шлаками. Смену шлака осуществляют, когда в металле остается 0,04—

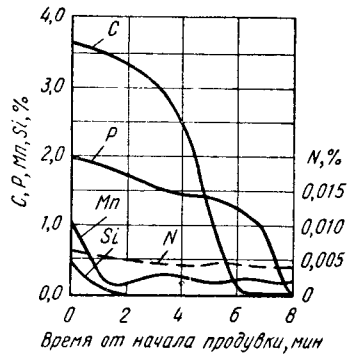


Рис. 37. Изменение состава металла и содержания азота в течение томасовской плавки с паро-кислородным дутьем

0,07% P. Спускают до 70% шлака, в котором, кроме других компонентов, содержится 18—21%  $P_2O_5$  и 10—14% Fe. Додувка после смены шлака длится 30—60 с. В окончательном металле содержится только 0,015% C, но после добавки ферромарганца содержание углерода повышается до 0,05%. В конечном шлаке много железа (22—28% Fe) при основности 3,0—3,5.

В рассмотренных выше примерах паро-кислородное дутье применяют в течение всего процесса. Существуют и другие технологические схемы продувки, например в первой половине процесса подают воздух, обогащенный кислородом, а во второй — паро-кислородное дутье.

Выбор той или другой схемы работы следует осуществлять с учетом конкретных технико-экономических условий на данном предприятии. Так же нужно решать вопрос о применении паро-кислородного дутья для передела обычного мартеновского чугуна с содержанием фосфора до 0,1—0,3%. Принципиально это возможно, но следует помнить, что недостаток химического тепла в этом случае будет перекрываться угаром железа и заметно большим количеством кислорода в смеси. Кроме того, шлак, полученный в результате этого процесса, использовать нельзя. Стойкость днищ также уменьшится, но производительность конвертера еще более увеличится.

Так, например, на Енакиевском металлургическом заводе в 13-т конвертере продували передельный чугун, содержащий 0,07—0,14% P; 0,7—1,0% Si; 0,7—1,1% Mn и до 0,05% S, паро-кислородной смесью с самого начала плавки. Расход извести составлял 3,0—4,7% от массы чугуна; расход кислорода 45—60 м<sup>3</sup>/т чугуна; длительность продувки 6,7—8,8 мин; содержание азота в стали изменялось от 0,0015 до 0,0050%; фосфора — от 0,011 до 0,021%.

Продувка чугуна через дно конвертера паро-кислородной смесью по сравнению с продувкой чугуна кислородом сверху в глуходонном конвертере имеет следующие преимущества.

Почти полностью устраняются образование бурого дыма во время продувки, в связи с чем уменьшаются потери железа, уносимого дымовыми газами. Процесс очень легко регулируется изменением соотношения составляющих дутья. При этом процессе содержание пыли в газах составляет 1 г/м<sup>3</sup>, тогда как при продувке чугу-

на кислородом сверху пыли в газах 30—70 г/м<sup>3</sup>. Следовательно, выход жидкого металла в этом случае больше, чем при подаче кислорода сверху.

При продувке паро-кислородной смесью достигают большей производительности вследствие сокращения продолжительности продувки. Например, в опытах специально сравнивали время, затраченное на продувку на 40-т конвертере при подаче кислорода сверху (22 мин), и общий цикл плавки, включая все необходимые операции (45 мин), с плавкой на паро-кислородном дутье при всех прочих равных условиях (длительность продувки 10 мин, а общий цикл плавки 27,5 мин).

Продувку паро-кислородной смесью можно успешно использовать для передела любого чугуна в низкоуглеродистую сталь, предназначенную для автомобильного листа весьма глубокой вытяжки, так как только в этом случае возможно получить такое низкое содержание остаточного азота в стали (0,0015—0,002%). Очевидно, целесообразно в СССР построить один-два специализированных цеха с применением паро-кислородного дутья для производства нестарееющей стали.

Передел обычного чугуна с низким содержанием фосфора можно также осуществлять с помощью паро-кислородного дутья и в конвертере с кислой футеровкой. Такие опыты успешно проведены на Енакиевском заводе с подачей дутья, состоящего из 55—70% O<sub>2</sub> и 30—45% H<sub>2</sub>O (по массе), в течение всей операции. Состав паро-кислородной смеси колебался вследствие непостоянного состава перерабатываемого чугуна (0,7—1,6% Si). В процессе плавки расходовали дополнительно в качестве охладителя до 3% железной руды. Длительность (средняя) операция составляла 8,5 мин вместо 12 мин при работе на воздушном дутье. Стойкость футеровки и днища, а также выход годного были такими же, как и при работе на воздушном дутье.

В табл. 20 и 21 приведены материальный и тепловой балансы томасовской операции, проведенной на паро-кислородном дутье. При рассмотрении теплового баланса следует обратить внимание на то, что газы, уходящие из конвертера, уносят мало тепла, особенно азот, которого в газах содержится незначительное количество.

При недостатке кислорода на предприятии можно находить и другие технические решения с целью повы-

Материальный баланс томасовской плавки  
на паро-кислородном дутье  
(до раскисления) на 100 кг металлической шихты

| Поступило на плавку, кг                       | Получено, кг                  |
|---|-------------------------------|
| Чугуна жидкого . . . 100,00                   | Стали . . . . . 89,486        |
| Технологического<br>кислорода . . . . . 7,100 | Шлака . . . . . 22,224        |
| Пара . . . . . 4,177                          | Корольков в шлаке . . . 1,000 |
| Извести . . . . . 11,585                      | Газов . . . . . 10,752        |
| Из кладки конвер-<br>тера . . . . . 1,600     | Выбросов . . . . . 1,000      |
|   | <hr/>                         |
|   | Всего . . . . . 124,462       |
| <hr/>   |                               |
| Всего . . . . . 124,462                       |                               |

Тепловой баланс томасовской плавки  
на паро-кислородном дутье (до раскисления)  
на 100 кг металлической шихты

| Приход, ккал (%)  | Расход, ккал (%)  |
|---|---|
| Физическое тепло:   | Энтальпия:  |
| чугуна . . . . . 24 660(38,10)                                      | стали . . . . . 30 870(47,70)   |
| пара . . . . . 3 140(4,86)  | шлака . . . . . 11 900(18,40)   |
| кислорода . . . . . 31(0,05)  | уходящих<br>газов <sup>1</sup> . . . . . 6 297(9,76)  |
| Тепло от окис-<br>ления С, Si,<br>Mn, P, Fe . . . . . 31 662(48,96) | Тепло на раз-<br>ложение изве-<br>сти . . . . . 880(1,36)                                   |
| Шлакообразо-<br>вание . . . . . 5 197(8,03)                         | Тепло на диссо-<br>циацию пара . . . . . 9 394(14,50)                                       |
| <hr/>   | Уносится ча-<br>стицами Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>с выбросами . . . . . 1 020(1,58) |
| Всего 64 690(100,00)  | Потери на лу-<br>чеиспускание<br>и теплопровод-<br>ность . . . . . 3 165(4,90)              |
|   | Избыток тепла . . . . . 1 164(1,80)   |
|   | <hr/>   |
|   | Всего 64 690(100,00)  |

<sup>1</sup> Из них на нагревание, ккал(%): CO и CO<sub>2</sub> — 3435(5,3); N<sub>2</sub> — 100(0,15); H<sub>2</sub> — 1700(2,60); O<sub>2</sub> — 74(0,11); H<sub>2</sub>O и SO<sub>2</sub> — 988(1,60). Всего 6297(9,76).



шения производительности конвертера путем интенсификации процесса. Так, сотрудниками Московского института стали и сплавов совместно с работниками завода им. Дзержинского были успешно проведены опыты по продувке чугуна в 22-т бессемеровском конвертере смесью пара, кислорода и воздуха. Чугун, состоящий из 0,9—1,1% Si; 0,3—0,6% Mn; 0,05—0,055% P; 0,035—0,045% S, переплавляли в рельсовую и кипящую сталь. Длительность операции при производстве рельсовой стали составляла около 9 мин, а кипящей 10—11 мин по сравнению 17 и 15 мин соответственно при продувке воздухом.

Содержание водорода в металле при такой продувке достигало 5—6 см<sup>3</sup> на 100 г металла. Поэтому в технологической схеме изготовления рельсовой стали с перехватом при высоком содержании углерода предусматривали продувку этой смесью в течение 6—8 мин, а после повалки конвертера для отбора контрольной пробы — додувку металла воздухом, обогащенным кислородом, в течение 1,0—1,5 мин. Иногда додувку осуществляли только воздухом. При такой технологии содержание водорода в металле в конце плавки составляло 4—3 см<sup>3</sup> на 100 г. При выплавке кипящей стали продувку металла тройной смесью газов осуществляли с начала до конца плавки и обнаруживали в металле обычные концентрации водорода.

При выплавке рельсовой и кипящей стали смесь состояла на 1 т стали из 25 кг пара, 35 м<sup>3</sup> кислорода и 175 м<sup>3</sup> воздуха. Понятно, что при таком соотношении составляющих дутья трудно было ожидать заметного снижения содержания азота в готовой стали.

Контрольными испытаниями установлено, что рельсовая сталь, полученная в кислом конвертере на парокислородном дутье и тройной смеси газов, по копровым испытаниям и механическим свойствам полностью удовлетворяла требованиям технических условий. Флокены в рельсах не были обнаружены. Механические свойства кипящей стали (СтЗкп) также удовлетворяли всем требованиям технических условий. Стойкость днищ и фурм при продувке тройной смесью газов не снизилась по сравнению со стойкостью при продувке воздухом. Во время плавки удавалось легко регулировать температурный режим, уходящие и из горловины конвертера дымовые газы были светлыми.

## Продувка чугуна через дно конвертера смесью кислорода и двуокиси углерода

При продувке чугуна смесью кислорода и двуокиси углерода также ставят задачу искусственно снизить поглощение азота металлом и уменьшить в металле содержание водорода. По литературным данным известно, что при продувке металла такой смесью в готовой стали

содержится 0,002—0,006% азота (в большинстве случаев 0,0035%), т. е. этим процессом можно получать сталь с несколько большим содержанием азота, чем при плавке на паро-кислородном дутье, но все же меньше, чем при обычной томасовской плавке на воздушном дутье, где содержание растворенного азота в стали достигает 0,025%.

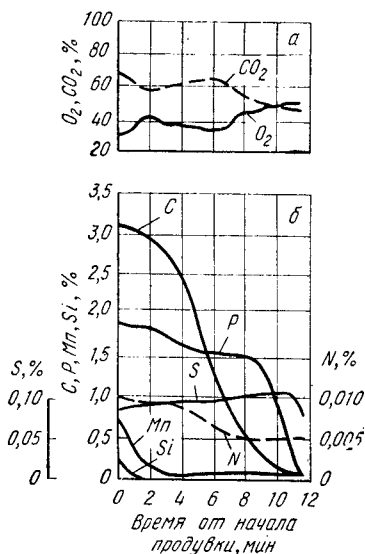


Рис. 38. Изменение состава дутья (а) и металла (б) в томасовской плавке с продувкой металла кислородом и двуокисью углерода в течение всей плавки

Это явление можно объяснить тем, что углекислый газ больше загрязнен азотом, чем водяной пар. Следует указать на относительно дорогую и трудность получения двуокиси углерода, добываемой чаще всего из продуктов сгорания в кауперах. Плавку можно проводить по двум схемам: 1) подавать на продувку металла смесь газов с самого начала до конца процесса; 2) в первой половине плавки подавать только обогащенный кислородом воздух и начиная со второй ее половины подавать кислород в смеси с двуокисью углерода.

На рис. 38 показано изменение состава дутья и металла при продувке томасовского чугуна смесью кислорода и двуокиси углерода в течение всей операции. При работе по такой схеме удастся поддерживать режим дутья постоянным в течение всей плавки и пригодным

для данного днища конвертера, избежать выбросов, а также обеспечивать минимальную длительность процесса.

Однако при работе по такой схеме расход кислорода и двуокиси углерода на 1 т чугуна составляет 48 и 60 м<sup>3</sup> соответственно, тогда как при работе по второй схеме только 30 м<sup>3</sup> кислорода и 30 м<sup>3</sup> двуокиси углерода.

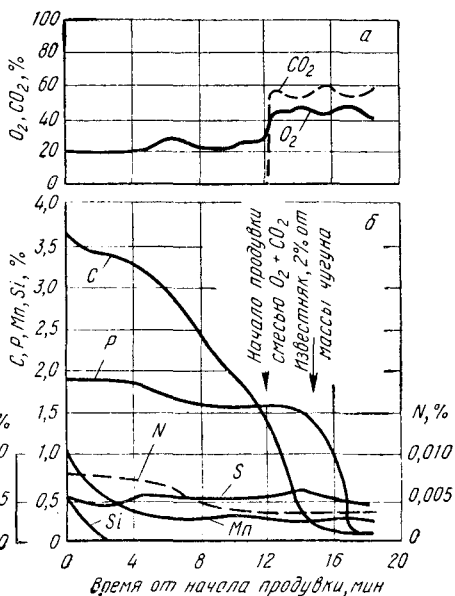


Рис. 39. Изменение состава дутья (а) и металла (б) в течение томасовской плавки при продувке металла во второй половине плавки смесью  $CO_2 + O_2$

Отличительным является поведение азота. Концентрация этого элемента уменьшается даже тогда, когда углерода в металле уже мало и расплав нагрет до очень высокой температуры.

На рис. 39 показано изменение состава дутья и металла при томасовской плавке, когда в первой ее половине дутьем служит обогащенный кислородом воздух, а во второй — смесь кислорода и двуокиси углерода. Переход на дутье, состоящее из кислорода и двуокиси углерода, предотвратил поглощение азота металлом. Обычно в это время при плавке на воздушном дутье металл насыщается азотом. И при этом процессе основная масса фосфора окисляется во время передувки. Общая длительность плавки, проведенной по второй схеме, за-

метно больше, чем по первой. Поскольку же основной целью при использовании этого вида дутья является снижение азота в стали, а это может быть достигнуто при помощи паро-кислородного дутья, т. е. более дешевой смеси газов, чем смесь кислорода с двуокисью углерода, то вероятно, экономически более выгодно применять паро-кислородную смесь при выплавке сталей, для которых не лимитировано содержание водорода.

### *Особенности выпуска и разливки бессемеровской и томасовской стали*

Специфические особенности разливки бессемеровской и томасовской стали заключаются в том, что всю плавку относительно небольшого веса (19—22 т) разливают на одном поддоне в 4—6 изложниц. Поэтому в процессе наполнения изложниц температура металла и скорость разливки изменяются от максимальных вначале до минимальных значений в конце. Это в известной мере неблагоприятно сказывается на внутреннем строении головной части слитков и может способствовать образованию заворотов и появлению поверхностных дефектов на слитках. При разливке сверху этого можно избежать, но слиток, отлитый последним, оказывается более пораженным поверхностными дефектами.

При выпуске плавов из томасовского конвертера учитывают, что при этом процессе получают значительно более жидкоподвижные шлаки, чем в бессемеровском. Поэтому всегда имеется опасность их перемешивания с металлом и восстановления фосфора из шлака в металл во время разливки. Для предотвращения этого на зеркало металла в ковше забрасывают известь в смеси с доломитом с целью изолировать и загустить попадающие в ковш остатки шлака.

В современном кислородном конвертере, предусмотрена специальная летка для слива металла, что обеспечивает хорошее отделение его от шлака.

## ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ В КОНВЕРТЕРАХ С БОКОВЫМ ДУТЬЕМ

Процесс продувки чугуна в конвертере небольшой емкости (1—10 т; чаще 1,5—3,0 т) с боковой подачей дутья (рис. 40) называют малым конвертированием. Внутренний слой футеровки выкладывается из динасового кирпича (или набивается кварцитами), наружный слой — из шамотного кирпича.

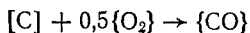
Для процесса используют химически горячий чугун, в котором содержится 1,26—1,75% Si; 0,6—1,2% Mn; не более 0,07% P и не более 0,04% S. Обычно такой чугун вместе с небольшим количеством стального лома переплавляют в вагранке и выдают с температурой выше 1300° С для заливки в конвертер (иногда перед заливкой в конвертер обрабатывают чугун содой с целью десульфурации).

Воздух под давлением 0,25—0,40 ат с общим расходом около 500 м<sup>3</sup>/т чугуна подают неглубоко под поверхность ванны через сопла, расположенные в один ряд в утоленной части футеровки, примыкающей к воздушной коробке. В ряду располагают 5—8 сопел, их диаметр 30—50 мм. Одна из цапф конвертера выполнена полой, через нее подают дутье, что позволяет отклонять конвертер от вертикальной оси без прекращения дутья на 5—15° в любую сторону и направлять дутье в объем металла или на его поверхность при продувке.

В объем металла подают дутье для разогрева операции, перемешивания и циркуляции в первом периоде, когда преимущественно развиваются реакции окисления кремния, марганца и частично железа.

Шлак формируется из образовавшихся окислов и частичного растворения футеровки. Остающиеся в ванне примеси могут окисляться и при непосредственном взаимодействии со шлаком. Одновременно происходят реакции нейтрализации путем взаимодействия кислотных и основных составляющих шлака. Выделенное от реакции окисления примесей и шлакообразования тепло разогревает металл; вязкость расплава снижается и это является достаточным для наступления следующего периода.

Во втором периоде интенсивно окисляется углерод под действием кислорода дутья и растворенного кислорода по реакциям



или

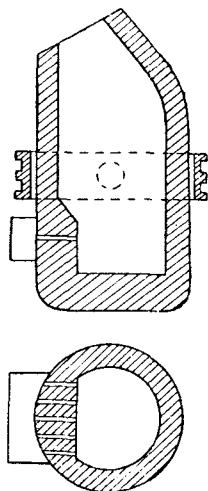
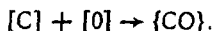
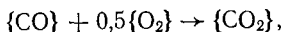
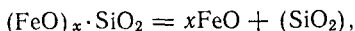


Рис. 40. Конвертер с боковой подачей дутья при малом бессемеровании

Пузыри окиси углерода усиливают перемешивание и циркуляцию ванны. После этого конвертер наклоняют так, чтобы дутье поступало на поверхность ванны с целью дожигания выделяющейся окиси углерода по реакции



в результате чего ванна получает дополнительное тепло. Это очень важно для плавки в малом конвертере. В шлаке начинаются процессы разложения силикатов по схеме



и дополнительно образовавшаяся в шлаке закись железа переходит в металл  $(FeO) \rightarrow [O]$ . Это способствует ускорению реакции окисления углерода. Вследствие обилия газовых пузырей ванна вспучивается и поднимается значительно выше уровня сопел, дутье поступает уже в металл, а не на его поверхность и в результате ликвидируется добавочный приток тепла от дожигания CO в CO<sub>2</sub>.

Частичное заходоление процесса приводит к снижению скорости окисления углерода. Приток кислорода из шлака приостанавливается, так как реакции термического разложения силикатов прекращаются или уменьшаются. Все это приводит к тому, что уровень металла понижается до первоначального, и дутье снова поступает на поверхность металла, что вскоре приводит к повторению описанного цикла. Когда в ванне наблюдается недостаток тепла, повышается интенсивность окисления кремния и марганца. Ярко выраженного третьего периода процесса в этом случае нет.

Таким образом, и при боковой продувке имеются две зоны окисления примесей: зона дутья и зона циркуляции. В зоне продувки происходит окисление на поверхности дутья всех примесей, но интенсивность окисления зависит от сродства элемента к кислороду при данной температуре. Вследствие малой скорости диффузии примесей и недостаточного массопереноса атомы железа окисляются в большом количестве, происходит насыщение небольшого объема шлака закисью железа и ограниченной зоны металла кислородом. Остальной объем ванны, располагающийся дальше от зоны дутья, представляет собой зону циркуляции, где происходят вторичные реакции. Цикл окислительных реакций и шлакообразования, а также их порядок не отличаются от таковых при донной продувке.

В малых конвертерах резко увеличиваются удельные потери тепла холостого хода (до 10—14% от прихода тепла). На тонну металла приходится гораздо больше поверхности теплоотдачи, чем в большом бессемеровании. По этой причине требуется и горячий по составу чугун и нагретый до 1380°С перед плавкой. В тех случаях, когда после перерыва в плавках футеровка конвертера остывает, приходится во время плавки добавлять разогревающие добавки, в частности 45%-ный ферросилиций. Пример ведения такой плавки показан на рис. 41.

В русском варианте малого бессемерования температура футеровки конвертера достигает 1400—1500°С, а заливаемый чугун, хотя и малокремнистый (менее 1% Si), перегрет до температуры 1400—1450°С. При таком сочетании создается достаточно хороший тепловой баланс операции, позволяющий работать без добавок ферросилиция.

В стали малого бессемерования растворяется 0,005—0,008% N<sub>2</sub>, что объясняют иным способом подвода дутья, меньшим его давлением, меньшей удельной поверхностью контакта дутья с металлом и меньшей длиной пути дутья в объеме ванны. В этой стали заметно меньше неметаллических включений, что обусловлено меньшим раздроблением шлака и существующими восходящими потоками, благотворно влияющими на удаление шлаковых эмульгированных в металле частиц и перенос их к шлаковой фазе. Вследствие малого коли-

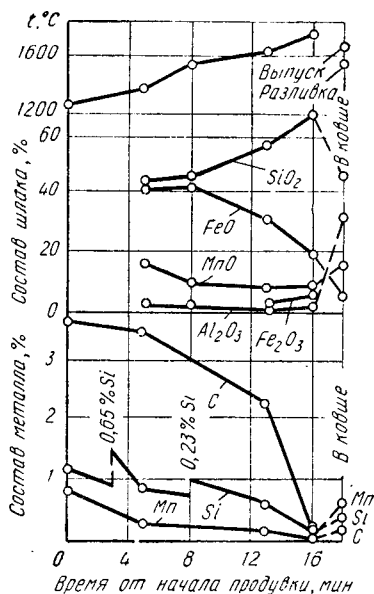


Рис. 41. Холодная плавка малого бессемерования

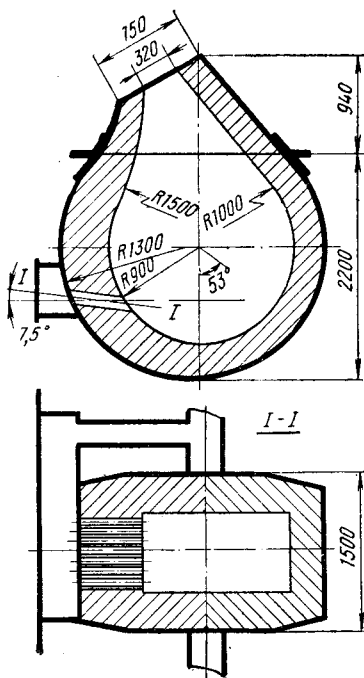


Рис. 42. Турбоконвертер с основной футеровкой

чества включений в стали ее жидкотекучесть гораздо выше обычной, что является важной характеристикой при изготовлении стального литья. На основные технико-экономические показатели этого процесса влияет высокий угар металла (12—15%) и низкий выход годного (84—86%).

Дальнейшее совершенствование этого процесса проходит по пути применения кислорода. При использовании его для обогащения воздуха до 40% в конвертере с кислой футеровкой удалось значительно сократить продолжительность операции.

Кроме указанных выше преимуществ использования обогащенного кислородом дутья (азот в стали 0,004—0,006%) или при применении чистого кислорода (азот в стали 0,002—0,004%), в конвер-

терах бокового дутья достигается благоприятный тепловой баланс, что позволяет резко сократить расход ферросилиция на плавку, а в некоторых случаях можно перерабатывать стальной лом до 15% от массы садки, в результате чего увеличивается выход жидкой стали и снижается себестоимость литья.

Применяется также боковая продувка в основных турбоконвертерах с использованием обогащенного кислородом дутья до 27—30%  $O_2$  для производства стального литья и слитков. Давление дутья 0,5—1,5 ат. В конвертерах перерабатывают чугуны с содержанием фосфора 0,15—0,35% и высокофосфористый — с 1,2—1,8% фосфора. Конвертеры специальной конструкции (рис. 42) емкостью от 1,5 до

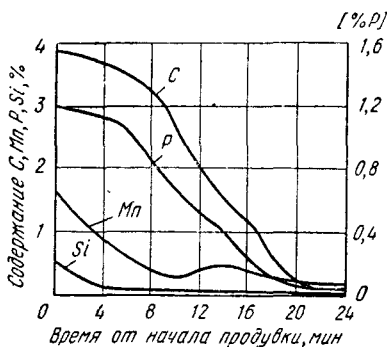


Рис. 43. Изменение состава металла при продувке высокофосфористого чугуна в турбоконвертере с основной футеровкой

7,0 т имеют грушевидную форму с большим рабочим пространством над уровнем металла, удельный объем их достигает 1,0. Такая форма конвертера обеспечивает интенсивное перемешивание шлаковой, металлической и газовой фаз. Хорошая циркуляция жидкой ванны способствует быстрому окислению примесей и дожиганию  $CO$  до  $CO_2$ , что является дополнительным источником тепла для процесса.

В таких конвертерах при переработке высокофосфористого чугуна оставляют конечный шлак предыдущей плавки, чем достигается возможность получать кондиционный фосфатный шлак с 15%  $P_2O_5$ . На рис. 43 показан пример продувки высокофосфористого чугуна в турбоконвертере воздухом, обогащенным кислородом. Такой интенсивности окисления фосфора способствует раннее шлакообразование, обусловленное энергичным переходом закиси железа в шлак при боковой продувке, ускорением растворения извести вследствие дополнительного разогрева ванны при дожигании  $CO$  до  $CO_2$  и интенсивной циркуляции и перемешивания металла со шлаком в шлемовой части турбоконвертера. Из рис. 43 следует, что к моменту достижения в стали 0,5% углерода концентрация фосфора в ней мала и не требуется периода передувки.

В готовой стали при продувке воздухом, обогащенным кислородом до 27%, содержание азота колеблется от 0,0045 до 0,0060%. Получают стали с удовлетворительными механическими свойствами, особенно ударной вязкостью при низких температурах.



## КИСЛОРОДНО-КОНВЕРТЕРНЫЙ ПРОЦЕСС

### *Конструкция и футеровка кислородных конвертеров*

*Конструкция.* При конструировании кислородных конвертеров большой емкости выбор рациональных параметров осуществляют эмпирическим путем, так как пока нет теории, увязывающей аэро- и гидродинамические явления, проходящие в полости конвертера во время продувки, с его контуром.

В большинстве случаев выбирают для конвертера грушевидную форму с концентрической горловиной, при которой обеспечиваются лучшие условия для заливки чугуна и завалки лома в конвертер при помощи крана. Кожух горловины иногда выполняют из чугуна с залитыми трубками, по которым циркулирует вода для охлаждения; при этом стойкость горловины увеличивается и, кроме того, она хорошо очищается от металлических и шлаковых настывлей.

В настоящее время в основном конструируют конвертеры емкостью 100, 150, 180, 250, 300 и 350 т. На рис. 44 показана схема различных профилей конвертеров большой емкости. Все они выполнены с днищем чашеобразной формы, цилиндрической средней частью и верхом в виде усеченного конуса. При применении такого днища уменьшается высота конвертера и снижаются потери металла с выбросами.

Форму современных конвертеров выбирают в зависимости от емкости и определенного расхода кислорода на плавку. При данном расстоянии от наконечника фурмы до зеркала спокойной ванны, давления и расходе кислорода определяют диаметр раскрытой струи в месте встречи ее с металлом. Учитывают также и необходимость высокого расположения фурмы для создания железистых шлаков, ускоряющих растворение извести. Все это помогает определить оптимальный внутренний диаметр конвертера, необходимый не только для проведения плавки, но и повышения стойкости футеровки.

Нормальное течение плавки без значительных выбросов возможно, если правильно выбран минимально допустимый внутренний объем полости конвертера. При ис-

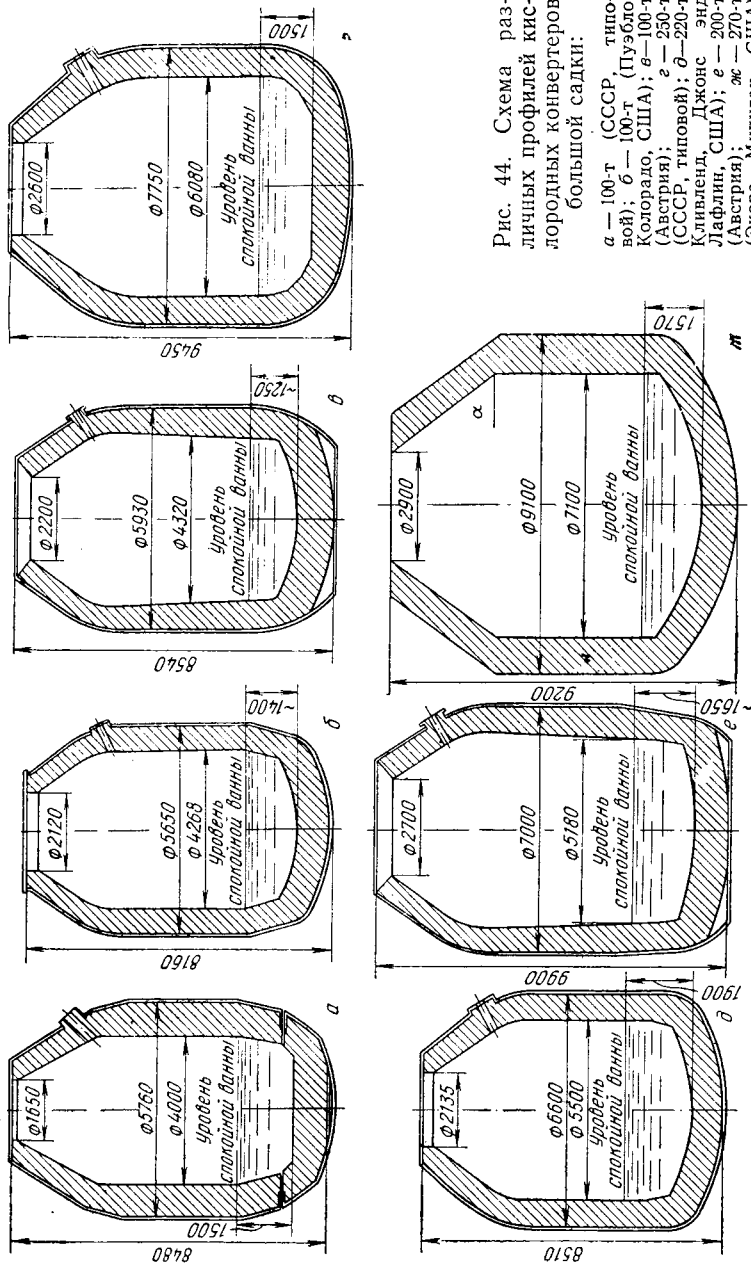


Рис. 44. Схема различных профилей кислородных конвертеров большой садки:

а — 100-т (СССР, типовой); б — 100-т (Пуэбло, Колорадо, США); в — 100-т (Австрия); г — 250-т (СССР, типовой); д — 220-т (Кливленд, Джонс энд Лафлин, США); е — 200-т (Австрия); ж — 270-т (Экорт, Мичиган, США)

пользовании многосопловых фурм значительно уменьшаются выбросы. Это послужило основанием для уменьшения удельного объема конвертеров. Так, для конвертеров емкостью от 50 до 100 т удельный объем колеблется от 0,80 до 1,10 м<sup>3</sup>/т; для конвертеров садкой 120—130 т удельный объем снижается до 0,80—0,85 м<sup>3</sup>/т, а для конвертеров садкой 270, 300 т и более — до 0,70—0,79 м<sup>3</sup>/т стали (табл. 22).

ТАБЛИЦА 22

Основные размеры кислородных конвертеров садкой от 100 до 270 т

| Параметры  | Тип (по рис. 44) |       |       |       |       |       |       |
|--|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|  | а                | б     | в     | г     | д     | е     | ж     |
| Емкость, т . . .   | 100              | 100   | 100   | 250   | 220   | 200   | 270   |
| Общая высота $H$ , мм . . . . .                                | 8480             | 8160  | 8540  | 9450  | 8510  | 9900  | 9200  |
| Диаметр общий $D$ , мм . . . . .                               | 5760             | 5650  | 5930  | 7750  | 6600  | 7000  | 9100  |
| Отношение $H : D$ . . . . .                                    | 1,47             | 1,45  | 1,44  | 1,22  | 1,29  | 1,42  | 1,01  |
| Диаметр ванны $d$ , мм . . . . .                               | 4000             | 4260  | 4320  | 6080  | 5050  | 5180  | 7100  |
| Глубина ванны $h$ , мм . . . . .                               | 1500             | 1420  | 1250  | 1500  | 1900  | 1650  | 2570  |
| Удельный объем, м <sup>3</sup> /т . . . . .                    | 0,8              | 0,79  | 0,85  | 0,78  | 0,66  | 0,93  | 0,70  |
| Удельная поверхность ванны $S$ /т, м <sup>2</sup> /т . . . . . | 0,126            | 0,143 | 0,146 | 0,116 | 0,090 | 0,105 | 0,146 |
| Диаметр горловины, мм . . . . .                                | 1650             | 2120  | 2200  | 2600  | 2135  | 2700  | 2900  |

При выборе удельного объема конвертера учитывают принятую в проекте цеха технологию передела. Если в качестве охладителя используют лом, то выбирают меньший удельный объем конвертера, чем при использовании руды. Слишком малый удельный объем конвертера при добавке руды может явиться причиной большего числа выбросов значительной интенсивности. Если выбирают больший объем конвертера при нормальном его диаметре, то приходится увеличивать высоту конвертера,

т. е. увеличивать отношение  $H:D$ . Это будет способствовать уменьшению числа выбросов, но приведет к излишним капитальным затратам при возведении рабочей площадки конвертерного пролета здания цеха, камина, к удлинению фурмы, осложнит отбор проб металла и вызовет необходимость установки привода механизма повалки конвертера большей мощности.

При ограниченной высоте конвертера появляется возможность располагать конвертеры большой емкости в конвертерных цехах той же высоты, как и при 100-т конвертерах, что заметно снижает общую сумму капитальных затрат на строительство цеха.

Как следует из данных табл. 22, с повышением садки увеличивается внутренний диаметр конвертера и уменьшается отношение  $H:D$ . Однако число выбросов определяется главным образом расстоянием от зеркала ванны до горловины конвертера, т. е. высотой свободного пространства. Для конвертеров емкостью от 100 до 300 т выбирают высоту от 5,51 до 8,78 м.

С увеличением внутреннего диаметра конвертера стойкость футеровки увеличивается. Особенно это заметно при строгом центрировании фурмы по оси конвертера при помощи специальных устройств.

Соотношения между садкой, внутренним диаметром и глубиной ванны конвертера на практике следующие:

| Емкость, т | Внутренний диаметр,<br>м | Глубина ванны, м |
|------------|--------------------------|------------------|
| 50         | 3,2—3,4                  | 1,05—1,10        |
| 100        | 4,0—4,4                  | 1,40—1,50        |
| 150        | 4,8—5,5                  | 1,54—1,61        |
| 180        | 5,4—5,52                 | 1,63—1,71        |
| 200—210    | 5,5—5,94                 | 1,85—1,90        |
| 270        | 6,4—6,91                 | 1,57—1,71        |
| 300        | 6,71                     | 1,99—2,05        |

При конструировании конвертера выбирают отношение его диаметра к глубине ванны от 3,0 до 3,6 (на работающих конвертерах это отношение колеблется от 2,0 до 5,0), а величину удельной поверхности ванны — от 0,13 до 0,16 м<sup>2</sup>/т стали.

Диаметр горловины конвертера принимают, исходя из определенного расходования лома на плавку. Чем больше лома следует загрузить в конвертер в минималь-

но отведенное время, тем шире короб-совок и, следовательно, должен быть больше диаметр горловины. Но слишком большой диаметр горловины может стать причиной заметного засасывания в конвертер атмосферного воздуха при подаче кислорода под большим давлением при верхнем положении фурмы. Это может привести к повышению концентрации азота в стали. Диаметр горловины в действующих конвертерах составляет 0,52—0,63 внутреннего диаметра конвертера (1,6—3,8 м). В последнее время даже у больших конвертеров диаметр горловины составляет 2,5—2,8 м. Высота горловины определяется принятым углом наклона  $\alpha$ , который выбирают с учетом повышения стойкости футеровки. Значение угла  $\alpha$  в конвертерах средней и большой садки колеблется от 53 до 71°.

На рис. 45—46 показан конвертер с приставным днищем. Бывают и вставные днища. Днище может быть сферической формы или плоским. При отъемном днище облегчается ремонт конвертера. В этом случае огнеупоры и рабочий стол удобно подавать снизу, быстрее охлаждается футеровка, экономится общее время на ремонт, так как днище может быть заранее подготовлено на специальном стенде в стороне от конвертера. Днище с корпусом конвертера соединяют при помощи клиновых болтов. Для уплотнения стыка днища и корпуса наносят слой массы, состоящей из 20% огнеупорной глины и 80% порошка боя периклазошпинелидного кирпича с добавлением 3—4% жидкого стекла. Однако в конвертерах емкостью более 100 т днище выполняют глухим, неотъемным, заодно с конвертером с целью придания жесткости всему корпусу, а также для того, чтобы избежать прорыва металла в стыке днища с бочкой конвертера.

Коническую шлемовую часть конвертера часто также выполняют отъемной для сокращения времени ремонта, так как футеровка шлемовой части подвергается значительному износу под влиянием выбросов и высокой температуры, а металлоконструкции очень быстро коробятся и на них образуются трещины.

В последние годы для уменьшения массы корпуса больших конвертеров вместо ранее применявшихся на конвертерах малой и средней садки литых опорных колец изготавливают сварные конструкции или самостоятельные отдельные кольца коробчатого сечения, соединяемые с корпусом кронштейнами, привариваемые к корпусу или

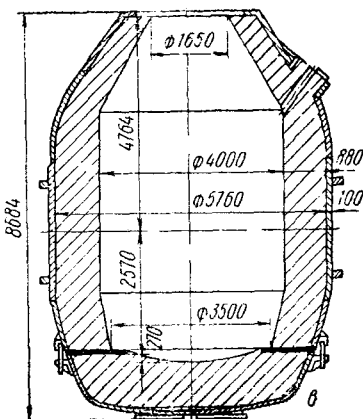
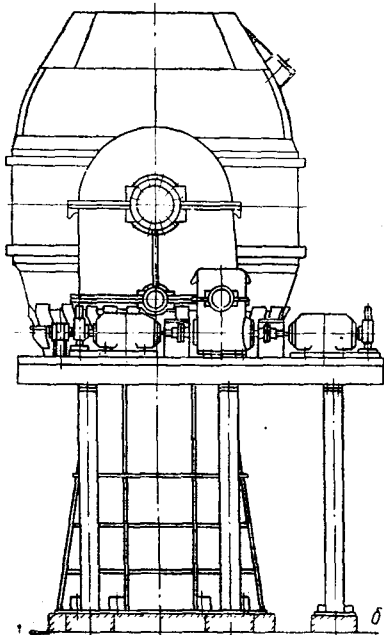
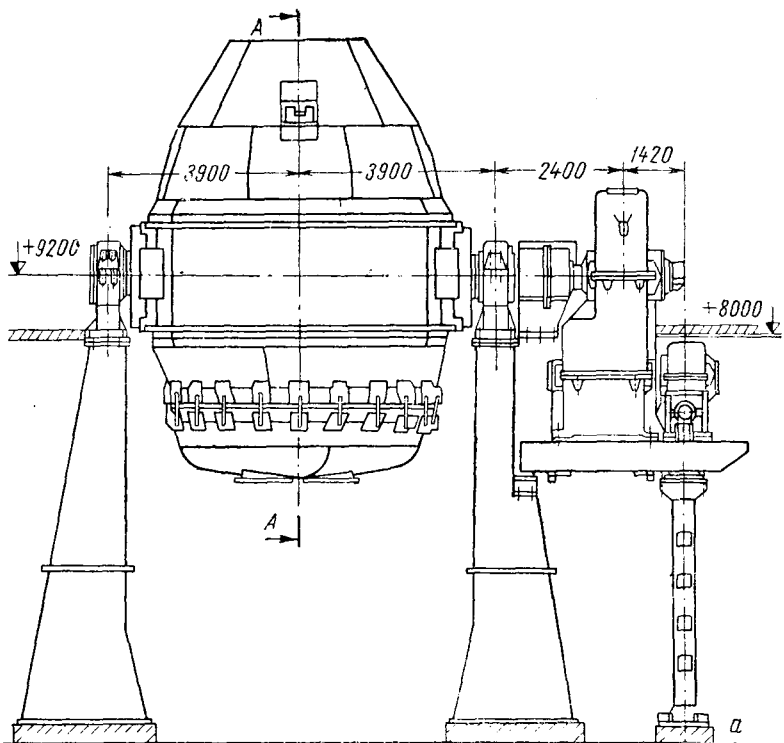


Рис. 45—46. Конвертер садкой 100—130 т:

а — главный вид; б — вид сбоку, в — разрез А-А

выполняемые в виде несущего кожуха, к которому крепят цапфы.

На рис. 47 показан вариант крепления отдельным кольцом для конвертера садкой 270 т. Величина зазора между кожухом и кольцом равна 100 мм. Обычно креп-

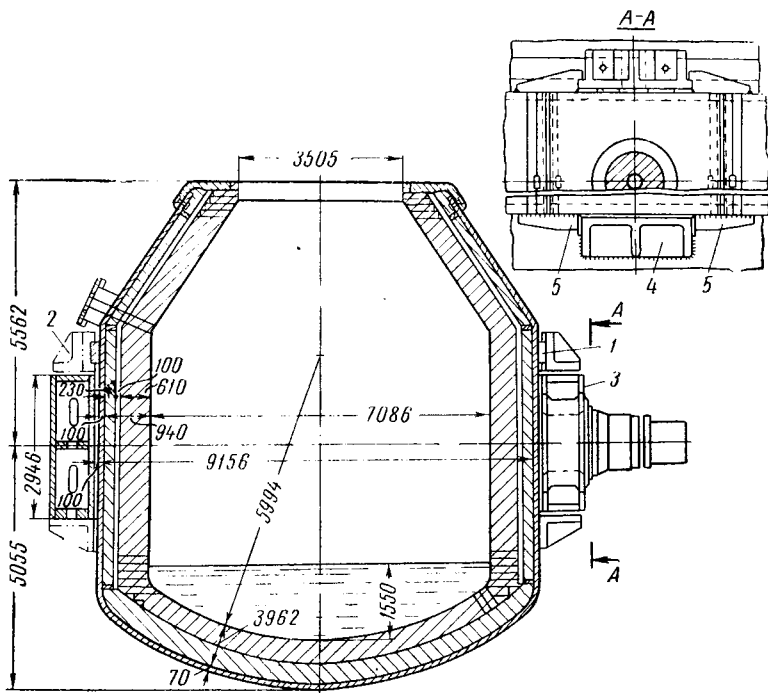


Рис. 47. Конструкция и крепление 270-т кислородного конвертера:

1 — шпоночное кольцо; 2 — кронштейн; 3 — опорное кольцо; 4 — нижний кронштейн; 5 — ребра опорного кольца

ление кольца верхними и нижними кронштейнами к кожуху не предохраняет от незначительных сдвигов корпуса и ударов при повалке.

Вид опорного кольца, приваренного непосредственно к корпусу конвертера садкой около 115 т, показан на рис. 48. Кольцо выполнено в форме коробчатого сечения. Иногда в кольцевую коробку подают для охлаждения вентиляторный воздух.

Цапфы небольших конвертеров опираются на подшипники скольжения; для опор больших конвертеров

применяют подшипники качения. Подшипники установлены на стальных литых или сварных станинах на отдельных фундаментах, не связанных с фундаментами здания.

Механизм поворота конвертера представляет собой систему передач, связывающую приводную цапфу с при-

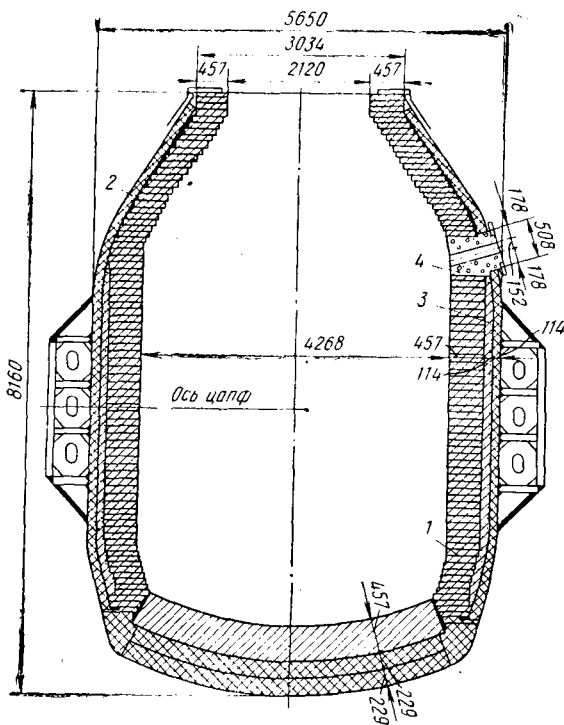


Рис. 48. Конструкция и футеровка большого конвертера завода в Пуэбло:

1 — смолодоломитовый кирпич; 2 — магнезиальный кирпич; 3 — доломитовая набивка; 4 — набивка в выпускном отверстии

водом. Он обеспечивает вращение конвертера на  $360^\circ$  со скоростью от 0,01 до 2 об/мин. Для обеспечения таких пределов изменения скорости применяют иногда двускоростные механизмы поворота. Привод осуществляется от двух одновременно работающих электродвигателей постоянного тока мощностью от 75 до 200 квт. В настоящее время полностью отказались от гидравлического приво-



да. Для больших конвертеров садкой более 200 т обычно используют двусторонний привод. Иногда устанавливают четыре двигателя, по два на каждую цапфу. Мощность механизмов поворота принимают с запасом, на случай выхода из строя одного из двигателей.

Ниже приведены основные конструктивные и эксплуатационные данные конвертера садкой 100—130 т:

Садка (чугун и лом), т:

|  |         |
|--|---------|
| при новой футеровке . . . . .  | 100     |
| при частично изношенной . . . . .  | 130—150 |
| Рабочий объем конвертера с новой футеровкой, м <sup>3</sup> . . . . .    | 80—90   |
| Удельный объем конвертера, м <sup>3</sup> /т . . . . .                   | 0,8—0,9 |
| Глубина ванны жидкого металла, мм . . . . .                              | 1500    |
| Полная высота конвертера (с днищем), мм . . . . .                        | 8684    |
| Высота конвертера без днища, мм . . . . .                                | 7600    |
| Наибольший внутренний диаметр, мм . . . . .                              | 4000    |
| Отношение высоты конвертера к наибольшему внутреннему диаметру . . . . . | 1,9     |
| Наибольший внутренний диаметр кожуха конвертера, мм . . . . .            | 5760    |
| Диаметр горловины по футеровке, мм . . . . .                             | 1650    |

Масса, т:

|  |       |
|--|-------|
| корпуса конвертера (без футеровки) . . . . .                     | 137,5 |
| механизма поворота . . . . .                                     | 102,5 |
| станин . . . . .   | 68,6  |
| подшипников . . . . .  | 13,9  |
| футеровки конвертера . . . . .                                   | 307,9 |
| футерованного днища . . . . .                                    | 72,0  |
| Расстояние между осями опорных подшипников, мм . . . . .         | 7800  |
| Номинальная скорость поворота конвертера, об/мин . . . . .       | 1     |
| Минимальная скорость поворота конвертера, об/мин . . . . .       | 0,1   |
| Общее передаточное число механизма поворота конвертера . . . . . | 471   |

Параметры дутья:

|   |         |
|---|---------|
| расход кислорода, м <sup>3</sup> /т слитков . . . . .                               | 55      |
| избыточное давление, ат . . . . .   | 12—14   |
| Продолжительность, мин:   |         |
| продувки . . . . .  | 15—18   |
| плавки (цикла) . . . . .  | 30—40   |
| Годовая производительность трех установленных конвертеров, млн. т стали * . . . . . | 2,5—3,0 |
| Грузоподъемность заливочных и разливочных кранов, т . . . . .                       | 180/50  |
| Грузоподъемность консольных кранов, т . . . . .                                     | 3 и 5   |
| Емкость:  |         |
| чугуновоза, т . . . . .   | 140     |
| шлаковой чаши, м <sup>3</sup> . . . . .   | 16      |
| Толщина футеровки, мм:  |         |
| рабочего слоя . . . . .   | 690     |
| набивки промежуточного слоя . . . . .   | 50      |
| арматурного слоя . . . . .  | 115     |

\* При интенсивности продувки 4—5 м<sup>3</sup>/(т·мин) возможна годовая производительность 3,5—4,0 млн. т стали при соответствующем сокращении продувочного периода до 10 мин.

Рабочий объем конвертеров садкой 100—130 т на Западно-Сибирском металлургическом комбинате и на Енакиевском металлургическом заводе несколько увеличен по сравнению с ранее сконструированными и доведен до 91 и 107 м<sup>3</sup> соответственно.

Некоторые конструктивные данные конвертера садкой 250 т приведены ниже (этот конвертер отличается двусторонним расположением механизма привода его поворота и несколько увеличенным объемом):

|  |             |
|--|-------------|
| Садка (чугун и лом), т . . . . .   | 250—275     |
| Удельный объем, м <sup>3</sup> /т . . . . .                              | 1,0         |
| Глубина ванны жидкого металла, мм . . . . .                              | 1 500—1 700 |
| Высота конвертера, мм . . . . .  | 8 490       |
| Наибольший внутренний диаметр, мм . . . . .                              | 6 500       |
| Отношение высоты конвертера к наибольшему внутреннему диаметру . . . . . | 1,3         |
| Отношение диаметра к глубине ванны . . . . .                             | 4,65        |
| Наибольший внутренний диаметр кожуха конвертера, мм . . . . .            | 8 350       |
| Диаметр горловины по футеровке, мм . . . . .                             | 2 600       |

Масса, т:

|  |        |
|--|--------|
| футерованной горловины конвертера . . . . .    | 200    |
| футеровки конвертера . . . . .                 | 567    |
| Расстояние между осями опорных подшипников, мм | 12 000 |

Продолжительность, мин:

|   |            |
|---|------------|
| продувки . . . . .  | 18—22      |
| плавки (цикла) . . . . .                                      | 40—60      |
| Грузоподъемность заливочных и разливочных кранов, т . . . . . | 360/100/16 |

Толщина футеровки, мм:

|  |        |
|--|--------|
| рабочего слоя смолодоломитового кирпича . . . . .            | 620    |
| набивки смолодоломитовой . . . . .                           | 30—100 |
| арматурного слоя обожженного магнезитового кирпича . . . . . | 100    |

*Футеровка конвертеров.* Стойкость футеровки конвертера зависит от сопротивления ее разъедающему действию жидкого металла, шлака и пыли, резким колебаниям температуры (термостойкость огнеупоров, характеризующаяся числом теплосмен, т. е. последовательных на-

гревов до  $850^{\circ}\text{C}$  и охлаждений в проточной воде до потери 20% массы), воздействию высоких температур (огнеупорность материала, при которой еще сохраняется первоначальная форма огнеупоров) и разрушению от ударов тяжеловесного лома при его загрузке в конвертер. Исходя из этих требований для футеровки конвертеров применяют безобжиговые доломитовые и магнезитовые огнеупорные материалы, изготовленные на смоляной связке.

Магнезит — высокоогнеупорный материал, хорошо противостоит разъедающему действию шлака, но обладает плохой термостойкостью, слабо сопротивляется скалыванию. Доломит, особенно обожженный при низкой температуре ( $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ), склонен к разъеданию шлаком и металлом, а также к гидратации.

Для футеровки конвертеров применяют также магнезитохромитовые и хромомагнезитовые кирпичи. Магнезитохромитовый (периклазошпинелидный) кирпич обладает повышенной стойкостью. Состав его: 68—71%  $\text{MgO}$ , 9—15%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 6—8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1—3%  $\text{CaO}$ , 4—5%  $\text{SiO}_2$ , 2—4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , п. п. п. 2—3%. Механическая прочность магнезитохромитового кирпича 490—550  $\text{кгс/см}^2$ , пористость 15—17%, температура начала деформации под нагрузкой 1600—1630 $^{\circ}\text{C}$ . При изготовлении этот кирпич прессуют при давлении более 1000  $\text{кгс/см}^2$ , подвергают его высокотемпературному обжигу (1650 $^{\circ}\text{C}$ ). При этом создаются условия для формирования шпинелидов  $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ , повышающих устойчивость огнеупорного материала агрессивному воздействию шлака.

Магнезитовые кирпичи, изготовленные из массы обожженного магнезита, состоящего из зерен величиной менее 2 мм и с добавкой меляссы, после прессования подвергают обжигу при температуре 1550—1650 $^{\circ}\text{C}$ . Содержание  $\text{MgO}$  в кирпиче должно быть не менее 91%, 3—3,5%  $\text{SiO}_2$  и не более 3%  $\text{CaO}$ .

Доломитовый кирпич из массы обожженного доломита с добавкой смолы прессуют под давлением 560  $\text{кгс/см}^2$  и обжигают при температуре 1550—1600 $^{\circ}\text{C}$ . Обожженный шлакоустойчивый доломитовый кирпич изготовляют также из смеси стабилизированного доломита путем добавок силиката магния и кремнезема, доломитового клинкера с магнезитовым клинкером. После прессования, сушки и обжига кирпичи (45—65%  $\text{MgO}$ , 22—29%  $\text{CaO}$  и 10%  $\text{SiO}_2$ ) характеризуются низкой ска-

лываемостью и высоким сопротивлением разъедающему воздействию шлака.

Применяют для футеровки смолодоломитовые, смолодоломитомагнезитовые и смоломагнезитовые безобжиговые кирпичи. Они отличаются от обожженных кирпичей несколько меньшей стойкостью. Для связки безобжиговых огнеупоров применяют каменноугольную смолу с температурой размягчения  $80^{\circ}\text{C}$  и содержанием пека 60—70%. Смола является временной связкой при формовке. При эксплуатации этих огнеупоров летучие из смолы выделяются и сгорают, оставляя коксовую связку между зернами огнеупорного материала и углеродом внутри зерен. Во время пауз между плавками, когда восстановительная атмосфера в конвертере сменяется окислительной, углерод из футеровки выгорает. В результате потери углерода безобжиговые смолодоломитовые огнеупоры быстрее изнашиваются. Кирпичи прессуют на гидравлических прессах и вибропрессах при температуре массы 60—70° С. Кирпичи в целлофановой обертке не подвергаются гидратации на воздухе в течение трех месяцев.

Стойкость безобжиговых доломитовых огнеупоров в конвертерах садкой 100 т достигает 500 плавов. Хорошей сопротивляемостью воздействию шлака и низкой скалываемостью обладают также смолодоломитомагнезитовые огнеупоры с содержанием 45—55% MgO. С повышением плотности огнеупоров (отношение объема всех пор, выраженное в процентах, к общему объему кирпича) повышается их шлакоустойчивость.

Обычно футеровку кислородного конвертера выполняют из двух-трех слоев кирпича: арматурного, промежуточного и рабочего. Промежуточный слой защищает основной арматурный слой. Его выполняют из набивной смолодоломитовой массы, чаще из смолодоломитового кирпича, бывшего в употреблении. Зазор между арматурным слоем и кожухом конвертера также заполняют такой набивкой. Арматурный слой изготавливают из магнезитового, магнезитохромитового или доломитового обожженного кирпича. Рабочий слой выполняют из безобжигового смолодоломитового или доломитомагнезитового кирпича. Общая толщина футеровки цилиндрической части конвертера достигнет 750—950 мм. Именно эта часть кладки определяет стойкость всей футеровки

конвертера. Таким же образом футеруют и шлемовую часть конвертера.

Футеровку изготовляют насухо, швы просыпают порошком, изготовленным из отработавшего кирпича. Для компенсации напряжений, возникающих при разогреве футеровки, применяют деревянные прокладки толщиной по 5 мм, укладываемые через каждый метр кладки.

Днище конвертера также выкладывают минимум в три слоя. Вначале к кожуху укладывают шамотный или обожженный магнезитовый кирпич, затем магнезитовый и слой из смолодоломитового или доломитомagneзитового кирпича (рабочий слой). Иногда рабочий слой выполняют из смолодоломитовой набивки. Общая толщина футеровки днища достигает 650—1000 мм.

Топографическими замерами по окончании кампании конвертера была установлена неравномерность износа кладки в различных зонах. Это указывало на необходимость выполнения кладки неодинаковой толщины. Пример выполнения

такой кладки большого конвертера показан на рис. 49. Так, на некоторых конвертерах толщина цилиндрической и шлемовой частей составляла 450 мм, а в зоне шлакового пояса и на загрузочной стороне толщина кладки была доведена до 500—800 мм. В зоне шлака и в районе цапф футеровка цилиндрической части конвертера подвергается наиболее агрессивному воздействию как шлака, так и высокой температуры факела. На загрузочной стороне бочки конвертера футеровка дополнительно разрушается от ударов и истирания вследствие сбрасывания лома с высоты 4—8 м. Шлемовая часть футеровки и летка подвергаются усиленному износу под воздействием высоких температур, запыленных окислами железа газов, выбросов и разрушению при удалении на-

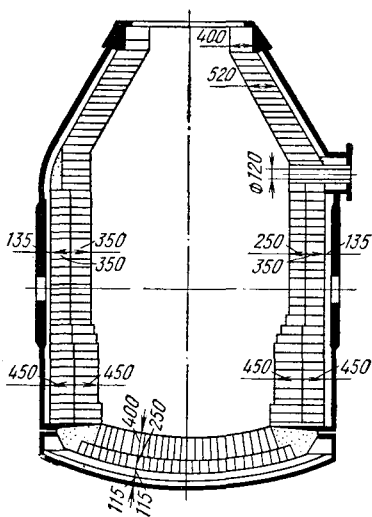


Рис. 49. Футеровка конвертера с различной толщиной в отдельных зонах

стылей. Днище конвертера подвергается износу лишь во время пауз между плавками под воздействием шлака и окислительной атмосферы.

Эффективным способом повышения стойкости футеровки является торкретирование наиболее изнашивающихся участков кладки конвертера. Так была достигнута рекордная стойкость футеровки — 915 плавов на конвертере садкой 227 т. Футеровка в основном состояла из смоломгнезитового кирпича, а в местах повышенного износа — из магнезитового кирпича, пропитанного смолой. Футеровку подвергали периодическому торкретированию в участках наибольшего износа массой из мелкозернистой магнезитохромитовой смеси. Расход огнеупорного материала составил 1,59 кг/т, а расход массы 1,04 кг/т стали. Имеются примеры, когда при помощи торкретирования удалось повысить стойкость футеровки 220-т конвертера от 127 до 620 плавов. В течение первых 100 плавов торкретирование осуществляли один раз в день, а после 250 плавов два раза в день с нанесением слоя толщиной 6—10 мм. Общий расход огнеупоров снизился от 8,5 до 2,5 кг/т стали при расходе токрет-массы 0,5 кг/т стали.

Другой способ повышения стойкости футеровки, который испытывают на ряде заводов, заключается в применении в качестве футеровки безобжиговых смололомитовых блоков вместо кирпичей. Этим путем удается резко сократить число швов кладки, которые, как известно, являются очагами начала разрушающего воздействия на огнеупоры шлака и металла. На заводе, где была утолщена футеровка в цилиндрической и шлемовой части, а в зоне шлака и в сливной части горловины были установлены доломитовые блоки, предварительно пропитанные смолой, удалось повысить стойкость футеровки конвертера и снизить стоимость ее на 60% по сравнению с этими же показателями при применении магнезитового материала. Время на смену футеровки также сократилось.

Стойкость футеровки кислородных конвертеров составляет 500—800 плавов. Для обеспечения заданной производительности цеха ремонт конвертеров, замену футеровки ковшей и подготовку стопоров следует осуществлять по графику.

Футеровку конвертера ремонтируют на месте его ус-

тановки, за исключением тех случаев, когда смену футеровки конвертеров сравнительно небольшой садки (50—75 т) осуществляют на специальном ремонтном стенде, на который переносят корпус конвертера с рабочего стенда мостовым краном конвертерного отделения. Этим же краном после ремонта конвертер устанавливают на рабочий стенд. Такая организация ремонта футеровки конвертера экономически нецелесообразна.

Кислородный конвертер обычно ремонтируют после проведения 500—800 плавов (один раз в 15—20 дней).

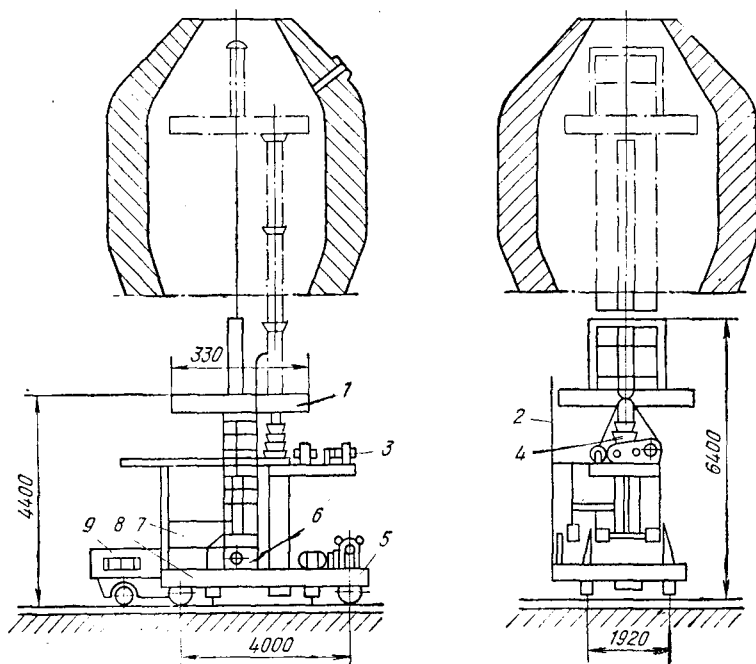


Рис. 50. Телескопический подъемник для ремонта футеровки конвертера:

- 1 — рабочая площадка; 2 — лестница; 3 — привод поддерживающих тросов; 4 — гидроцилиндр; 5 — опора; 6 — привод подъемника материалов; 7 — подъемник материалов; 8 — тележка; 9 — автопогрузчик

Для быстрого охлаждения футеровки применяют воду и воздух, который подают мощными вентиляторами. После остывания кладки футеровку ломают различными механическими устройствами и приспособлениями, а также пневматическими молотками. Кирпич к месту

ремонта доставляют автопогрузчиками. Корпус конвертера футеруют при помощи передвижного телескопического подъемника, смонтированного на тележке, которую передвигают самоходной сталевозной тележкой. На подъемнике имеется площадка для каменщиков и люлька для подъема поддонов с кирпичом (рис. 50).

Кирпичи подают на поддоне автопогрузчиком на опущенную вниз люльку-площадку. Затем люльку с поддоном подают вверх через вырез площадки. Огнеупорные массы подают так же. Их можно подавать по

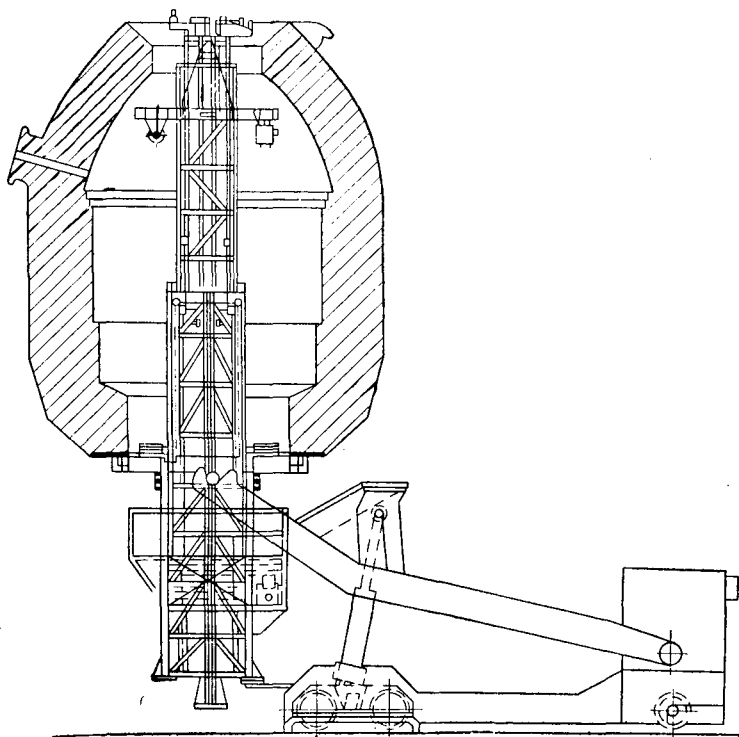


Рис. 51. Телескопическая площадка для ремонта футеровки конвертера

виброжелобам, ленточным транспортерам или трубопроводом. Густые массы перевозят автопогрузчиком в бадьях емкостью  $0,3 \text{ м}^3$ . Футеровку днища или верхней конической части конвертера меняют в специально отведенном в цехе месте.



На одном зарубежном заводе применили удобную конструкцию телескопической площадки для ремонта кислородного конвертера. На рис. 51 показана схема этого устройства.

Сушку и разогрев магнезитохромитовой футеровки осуществляют осторожно: примерно в течение 12—20 ч футеровка нагревается до 1200°С во избежание чешуйчатых сколов кирпича. Смолодоломитовую футеровку кислородных конвертеров подвергают обжигу во время разогрева. После прекращения разогрева выливают из конвертера весь образовавшийся шлак и только после этого начинают загрузку лома для плавки.

Общая продолжительность ремонта 100-т кислородного конвертера занимает около 92 ч; из них на остывание и ломку футеровки 12 ч, для кладки новой футеровки 60 ч, на сушку 20 ч.

Для исправления футеровки применяют торкретирование.

### *Шихтовые материалы для кислородно-конвертерного процесса*

Шихту кислородно-конвертерной плавки составляют из чугуна, скрапа, железной руды, извести, плавикового шпата, известняка, окалины и других материалов.

*Чугун.* Доля чугуна в металлической части шихты колеблется от 70 до 100%. Этим процессом можно перерабатывать чугун любого состава (бессемеровский, томасовский, мартеновский).

Если в чугуне много кремния, то это влечет за собой увеличение расхода флюсующих, повышение количества шлака, большую потерю железа со шлаками, уменьшение стойкости футеровки конвертера и осложнения при дефосфорации и десульфурации металла в случае работы на одном шлаке. Но слишком низкую концентрацию кремния в чугуне нельзя допускать, так как в этом случае период растворения извести затягивается, т. е. удлиняется время работы с очень малым количеством шлака, все более изнашивается футеровка конвертера на уровне шлакового пояса, заматалливается фурма и ухудшается десульфурация металла.

Как правило, можно считать, что при охлаждении металла ломом содержание кремния в чугуне может быть выше и вредное его влияние будет ослаблено. При охлаждении металла рудой нельзя допускать высокого

содержания кремния в чугунах, так как это приводит к выбросам и понижению выхода жидкого металла.

Желательно иметь в чугунах 0,7—0,8% Si, 0,7—0,9% Mn, не более 0,03% S и менее 0,2% P. Температура чугуна, замеренная термопарой погружения в чугуновозном ковше после слива из миксера, должна быть не ниже 1320° С.

Высокая производительность конвертера, помимо хорошо налаженной организации работы в цехе, зависит от стабильности химического состава чугуна.

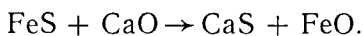
Кроме того, организация работы в цехе должна полностью исключать простои конвертеров, что позволяет сохранять температуру его футеровки после предыдущей операции.

Хорошо налаженная работа миксера также является немаловажным фактором для сохранения постоянства состава и температуры чугуна.

Прибывающий из доменного цеха чугун с содержанием кремния выше 0,8% можно сливать в миксер, если содержание кремния в чугунах после смешения не будет превышать 0,7%.

С повышением концентрации марганца в чугунах снижается выход жидкого металла. Обычно концентрацию марганца в чугунах связывают с концентрацией в нем серы. Имеются данные, указывающие на возрастание степени десульфурации металла с повышением содержания марганца в чугунах. Поэтому требуемые концентрации марганца 0,7—0,9% и серы 0,03% в чугунах следует считать нормальными для условий работы с одним шлаком.

Всегда следует учитывать особенность кислородно-конвертерного процесса, где медленно формируется высокоосновный гомогенный шлак, обладающий десульфурующей способностью. Поэтому только за 1—3 мин до окончания процесса можно ожидать эффективное протекание реакции десульфурации металла:



Для уменьшения общего количества шлака во время плавки необходимо ограничивать и содержание фосфора в чугунах. Уже при концентрации фосфора в чугунах 0,2—0,3% необходимо повысить расход извести. При этом заметно увеличивается количество шлака, что приводит к уменьшению выхода жидкого металла.

*Стальной лом.* Стальной лом служит для охлаждения конвертерного металла. Количество его, подаваемое в конвертер, постепенно увеличивается и доходит до 30% от массы металлической части шихты. Желательно увеличивать долю лома в шихте, так как лом дешевле чугуна. С повышением концентрации кремния в чугуне и его температуры и при условии выплавки низкоуглеродистой стали расход лома в шихту увеличивается, а при выплавке средне- и высокоуглеродистой стали уменьшается.

Куски стального лома не должны быть большими, чтобы при загрузке в конвертер не повредить футеровку. Кроме того, при большой интенсивности продувки крупногабаритный стальной лом может не успеть расплавиться к концу операции. Плотность лома должна быть не менее 2,5 т/м<sup>3</sup>. Легковесный лом и стружка не пригодны для кислородно-конвертерного процесса, так как завалка такого лома занимает много времени. Его необходимо пакетировать до плотности пакета 2,5 т/м<sup>3</sup>. Отходы прокатных цехов размером 300×300 и длиной до одного метра являются наиболее подходящими для этого процесса. Количество лома, необходимое на плавку, можно загрузить в конвертер коробом-совком при помощи специального завалочного устройства за один прием.

*Железная руда.* Руда, загружаемая в конвертер, должна содержать не более 8—10% SiO<sub>2</sub>, размер кусков в поперечнике должен составлять 40—50 мм. Нельзя загружать в конвертер пылеватую руду.

*Железная окалина* должна быть сухой и чистой. Обычно ее расходуют в небольших количествах.

Часто в качестве охладителя используют агломерат. В нем должно быть не более 8% SiO<sub>2</sub> и 5% мелочи размером менее 10 мм в поперечнике (от общего расхода).

*Шлакообразующие.* Наиболее часто для шлакообразования используют известь и плавиковый шпат. Белая мягкообожженная известь, полученная обжигом во вращающихся печах при умеренной температуре с содержанием более 90% CaO и менее 0,05% S в кусках, размером в поперечнике 10—25 мм, с пористостью не менее 48—50% и с минимальным количеством недопада (п.п.п. не более 5%) при содержании не более 3% SiO<sub>2</sub> является самым подходящим шлакообразующим материалом для кислородно-конвертерной плавки.

Особенно важно иметь такую известь при условии повышенной интенсивности продувки чугуна, равной 4—5 м<sup>3</sup>/т в минуту. Высокая пористость извести способствует наиболее полному реагированию закиси железа вследствие увеличения реакционной поверхности, ускорению шлакообразования и более успешному протеканию процессов дефосфорации и десульфурации металла. При применении темной твердой извести с малой пористостью, получаемой при высокой температуре обжига, трудно обеспечить быстрое шлакообразование. Известь с хорошей пористостью можно также получить путем обжига известняка в кипящем слое. У извести плотностью 1,7 г/см<sup>3</sup> пористость составляет 46—48%.

Известь можно заменить известняком. Но при такой замене замедляется шлакообразование, увеличивается продолжительность продувки, вспенивается шлак, увеличивается число и интенсивность выбросов, увеличивается количество отходящих газов, уменьшается выход жидкого металла. Поэтому только в случае отсутствия необходимого количества извести 25% ее можно заменить мелкораздробленным известняком. При использовании взамен обычной извести доломитизированной вследствие увеличения концентрации MgO в шлаке стойкость футеровки конвертера увеличивается.

Расход извести достигает 50—100 кг/т стали в зависимости от концентрации серы, фосфора и кремния в чугуне и желаемой основности конечного шлака. Для быстрого расчета необходимого на плавку количества извести должны быть составлены номограммы.

Плавиновый шпат используют для ускорения растворения извести и обеспечения требуемой жидкоподвижности шлака. Предпочтительно при переделе обычного мартеновского чугуна пользоваться плавиновым шпатом, в котором кремнезема содержится значительно меньше, чем в боксите. Расход плавинового шпата достигает 2—3 кг/т стали. Содержание в плавиновом шпате фтористого кальция CaF<sub>2</sub> должно быть не менее 75%. Плавиновый шпат нельзя использовать при переделе высокофосфористого чугуна, когда требуется получить кондиционный фосфатный шлак, так как плавиновый шпат резко снижает растворимость шлака в почве.

## Продувка чугуна кислородом сверху в глухонном конвертере (ЛД — процесс)

Попытки продувать чугун техническим кислородом через дно конвертера не увенчались успехом вследствие быстрого изнашивания фурм и футеровки днища под влиянием очень высокой температуры, развивающейся в очаге реакции кислорода с примесями чугуна, насыщения огнеупоров закисью железа и воздействия на размягченные огнеупоры мощных циркуляционных потоков расплава и дутья.

На основании многочисленных исследований инж. Н. И. Мозгового, которые он начал проводить с 1933 г., и работ, проводившихся с СССР под общим руководством акад. И. П. Бардина, был найден оптимальный вариант подачи кислорода в металл при помощи водоохлаждаемой фурмы через горловину конвертера. Применение этого процесса дает возможность перерабатывать в сталь чугун самого различного состава — обычного мартеновского и с высоким содержанием фосфора.

Условия внедрения подаваемой газообразной струи в жидкость изучали на моделях с ассимилируемыми и неассимилируемыми газами, заполненных водой, ртутью, воздухом, водяным паром, аммиаком и др.

Для оценки глубины внедрения струи газа в расплав была предложена формула

$$h = \sqrt{\frac{\rho_r}{\rho_{жg}}} \omega \sqrt{d},$$

где  $h$  — глубина проникновения струи, м;  
 $\rho_r$  и  $\rho_{ж}$  — соответственно плотность газа и жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  
 $\omega$  — скорость газа по оси струи на уровне поверхности ванны, м/с;  
 $g$  — ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>.

Из формулы видно, что глубина проникновения струи пропорциональна скорости движения струи и корню квадратному из ее диаметра в месте встречи с металлом.

Картина движения газовой струи и жидкости на основании моделирования является следующей: струя газа, ударяясь о жидкость, образует в ней впадину, форма

которой определяется интенсивностью дутья и расстоянием между срезом фурмы и уровнем жидкости. Проникающая в жидкость струя частично отражается и вследствие трения приводит вокруг себя ванну в движение. При малой скорости подачи струи впадина получается мелкой. Наоборот, при большой скорости подачи струи впадина углубляется. Воздействие струи на жидкость сопровождается распылением ее и брызгообразованием. Капельки захватываются выходящей струей и уносятся вверх, но первичная газовая струя перехватывает их и возвращает в ванну.

При большом давлении или при малом расстоянии конца фурмы от ванны кислородная струя проникает в виде факела глубоко в ванну, засасывает верхние слои жидкости и раздробляет их на мелкие струи и капли. И жидкие струи, и капли движутся вместе со струей газа вниз, а при потере скорости они сливаются одна с другой и с жидкостью, газовая струя дробится и, формируя пузырьки, возвращается вверх, увлекая часть жидкости.

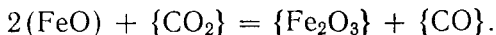
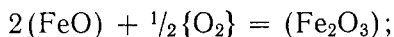
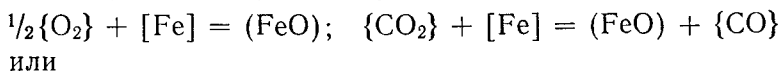
Такая картина движения и циркуляции жидкости и газовых потоков, отдельных струй и капель возникает лишь в верхнем объеме ванны, и далеко в ванну не заглубляется. Следовательно, общее циркуляционное движение ванны, наблюдаемое на моделях, уступает по интенсивности движению среды металл—шлак—газ. Следует также учитывать и известную условность приведенных выше формул, полученных на основании моделирования для оценки величины заглубления факела.

Действительная картина в ванне кислородного конвертера несколько иная. На основании исследований, проведенных на промышленных плавках, установлено, что верхние слои ванны представляют шлако-металлический расплав, и в ванне наблюдают непрерывный переход от металла к шлаку и к пене; относительное количество шлака в расплаве на разных уровнях вспененной ванны увеличивается по направлению снизу вверх. Следовательно, фурма фактически почти все время в течение плавки погружена в шлако-металлическую пену.

Установлено, что при определенной высоте подъема фурмы над уровнем ванны с повышением давления дутья или его скорости, чего можно достичь при уменьшении диаметра сопла, газовая струя глубже проникает в жидкость, усиливается раздробление жидкости на струи и капли, жидкость вовлекается в газовую струю, и в ре-

зультате контакт дутья с жидкостью увеличивается. При расположении фурмы на небольшом расстоянии от уровня жидкости и при том же давлении газовая струя глубоко проникает в жидкость.

Когда шлака еще мало, струя кислорода (рис. 52), выходя из сопла под определенным давлением, расширяется и вовлекает материальные частицы из окружающей среды. Газообразные продукты, в том числе CO, поднимаются из ванны. Окись углерода окисляется кислородом до CO<sub>2</sub>. Эти газы и частично N<sub>2</sub> захватываются первичной кислородной струей. Следовательно, в месте встречи газа с металлом одновременно имеются O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Поэтому ванна может окисляться и кислородом и двуокисью углерода по реакциям:



Диаметр струи в месте встречи  $d$  больше начального диаметра  $d_0$ , а скорость  $w$  меньше начальной скорости  $w_0$ . Скорость внедрения газового потока в металл постепенно уменьшается вследствие трения о жидкость, а также сопротивления образовавшихся обратных, направленных вверх циркуляционных потоков. Чем выше поднята фурма над ванной, тем более разбавленным другими газами оказывается кислородный факел при встрече с ванной и больше CO дожигается в полости конвертера до CO<sub>2</sub>.

При продувке чугуна кислородом сверху, так же как при продувке через днище, можно выделить зоны дутья и циркуляции. В зоне дутья газообразный кислород или двуокись углерода, непосредственно соприкасаясь с жидким расплавом или каплями, окисляют их примеси.

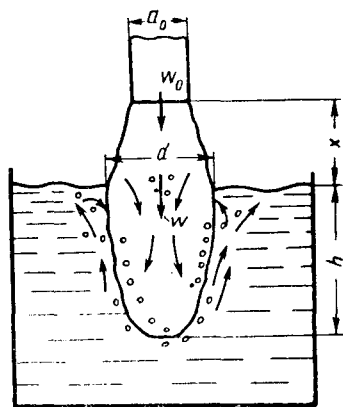


Рис. 52. Схема взаимодействия струи газа и жидкости при подаче кислорода сверху

На границах контакта газового факела с жидким металлом с оторвавшимися от него струями или каплями проходят реакции окисления всех примесей, но с преимущественным окислением железа, поскольку скорость диффузии и массоперенос примесей из объема на поверхность отстают от скоростей реакции окисления этих примесей. Поэтому в зоне дутья закись железа накапливается в избыточном количестве, и кислород начинает растворяться в металле, а шлак насыщаться закисью железа.

В зоне циркуляции, т. е. практически во всем остальном объеме ванны, протекают вторичные реакции окисления примесей в результате действия растворенного в металле кислорода и закиси железа шлака.

Понятно, что относительный объем зон и размер реакционных участков в этом случае меньше, чем при условии продувки чугуна через дно, когда в днище много сопел. В кислородном конвертере зона дутья располагается у поверхности ванны и ограничивается небольшим объемом. Глубина проникновения, как это следует из экспериментов по моделированию процесса, зависит от высоты фурмы над уровнем металла, от давления дутья, от расхода кислорода в единицу времени и от типа фурмы (сосредоточенное или рассредоточенное дутье).

Небольшие расстояния от фурмы до уровня ванны обуславливают очень интенсивное поступление кислорода в металл. Чем выше располагается фурма над уровнем ванны, тем в большей степени насыщается шлак закисью железа. В зоне контакта подаваемого кислорода с жидкой ванной развивается температура 2500—2800° С. Следовательно, изменением высоты подъема фурмы над ванной можно влиять на соотношение распределения подаваемого кислорода между металлом и шлаком и изменять температуру реакционной зоны. Раньше очень широко пользовались этим приемом во время плавки. В настоящее время обычно в начале продувки фурмы размещают сравнительно высоко над ванной, регулируют распределение кислорода между шлаком и металлом изменением давления подаваемого кислорода, а в середине плавки фурму опускают возможно ближе к поверхности ванны.

При верхнем расположении фурмы усиливаются процессы вовлечения в кислородную струю  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , более интенсивно проходят окисление железа и дожига-



ние CO до CO<sub>2</sub>, и над ванной развивается высокая температура. Шлак при этом обогащается окислами железа, и усиливаются реакции окисления примесей ванны через шлак, т. е. окисляются преимущественно примеси, создающие конденсированные окисные фазы, например MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>.

Обилие окислов железа в шлаке и высокая температура способствуют сравнительно быстрому переходу извести в шлак. Такой дутьевой режим плавки позволяет уже на ранней ее стадии ожидать формирования шлака достаточной основности и протекания реакции дефосфорации металла, которая проходит одновременно с обезуглероживанием. Следовательно, при кислородно-конвертерном процессе можно получать малофосфористый металл без специального периода передувки и останавливать плавку при более высокой концентрации углерода, чем при обычном томасовском процессе. При кислородно-конвертерном процессе может даже более интенсивно окисляться фосфор, чем углерод, вследствие более высоких, чем в томасовском процессе, концентраций растворенной извести, окислов железа в шлаке и растворенного кислорода в металле в подфурменной зоне.

Отсутствие балластного азота в зоне дутья создает условия, при которых в системе образуется большой избыток тепла. Необходимо охлаждать металл ломом или рудой. Вместе с тем чрезмерный перегрев металла в подфурменной зоне обуславливает усиленное растворение имеющегося в дутье азота в металл. Чтобы избежать заметного поглощения металлом азота, необходимо подавать в конвертер дутье, содержащее не менее 99,5% кислорода.

В результате высокой температуры в подфурменной зоне заметно испаряется железо, наблюдают избыточный его угар и пылеобразование. Вследствие этих недостатков кислородно-конвертерного процесса снижается выход жидкого металла по отношению к металлической части завалки. Кроме того, у каждого конвертера для снижения запыленности конвертерных газов до санитарно допустимых норм необходимо устанавливать газоочистки.

Технология плавки складывается из процессов окисления примесей и шлакообразования, протекание которых зависит от состава расплавленного металла, дутьевого и температурного режимов плавки. Для получения стали с заданными содержанием углерода и температурой шлако-

вый и температурный режимы при быстро протекающем процессе приобретают первостепенное значение, оказывая большое влияние на качество выплавляемой стали и на технико-экономические показатели производства.

### *Окисление примесей и шлаковый режим*

Проследим за технологической схемой кислородно-конвертерного процесса на примере передела обычного чугуна в сталь с использованием стального лома. Такой вариант процесса является наиболее желательным для современного и будущего развития сталеплавильного производства в СССР.

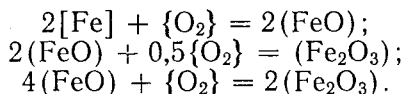
В глухodonный конвертер загружают рассчитанное количество скрапа и заливают чугуц (в случае работы с использованием железной руды в качестве охладителя начинают процесс с заливки жидкого чугуна). Сыпучие материалы — известь, боксит, плавиковый шпат — обычно загружают позже. После заливки чугуна конвертер ставят в вертикальное положение, опускают водоохлаждаемую фурму (вторая резервная фурма также подключена к линиям подачи кислорода и воды) и начинают продувать чугун кислородом чистотой 99,5—99,6% под давлением 15—17 ат.

Одновременно с началом продувки на первой минуте по специальному желобу в конвертер добавляют первую основную порцию (40—60% от общего количества) сыпучих материалов — известь, железную руду, плавиковый шпат. Весь плавиковый шпат, рассчитанный на данную плавку (0,2—0,3% от массы металла), загружают в конвертер вместе с первой порцией сыпучих материалов. Остальную часть сыпучих загружают в конвертер по ходу продувки одной или несколькими порциями, чаще всего на 5—7-й мин. от начала продувки.

При исследовании пылеобразования установили, что в начальной стадии продувки в пыли содержится 1,8—2,5% пирофорного железа. Если начало продувки совпадает с подачей первой порции извести в комплексе с другими сыпучими материалами, то потери железа с пылью составляют в это время 20—38 кг/мин. В случае добавки того же количества извести, но спустя 30 с после начала продувки потери железа с пылью увеличиваются до 40—100 кг/мин. Это связано с тем, что кислород начинает поступать на непокрытую шлаком ванну.

Другой недостаток отсутствия достаточного количества шлака на ранней стадии плавки заключается в сильном разбрызгивании металла, что сопровождается за-металливанием головки фурмы и преждевременным ее износом. Ранняя и быстрая присадка извести в начале продувки способствует уменьшению этих дефектов. Поэтому целесообразно часть расчетного количества извести загружать на лом до заливки чугуна, а оставшееся количество извести добавлять в конвертер до начала интенсивного обезуглероживания.

**Окисление железа и кремния.** На основании опытных плавок с многочисленными повалками конвертера, которые в определенной степени искажают действительную картину течения окислительных реакций, по пробам металла и шлака были построены кривые окисления примесей и изменения поведения компонентов шлака в течение плавки (рис. 53). Видно, что в первые минуты продувки наряду с окислением кремния, марганца, фосфора и углерода окисляется железо:



Часть образующейся закиси железа в соответствии с температурными условиями разлагается, и кислород переходит в раствор металла  $(\text{FeO}) \rightarrow [\text{O}] + [\text{Fe}]$ .

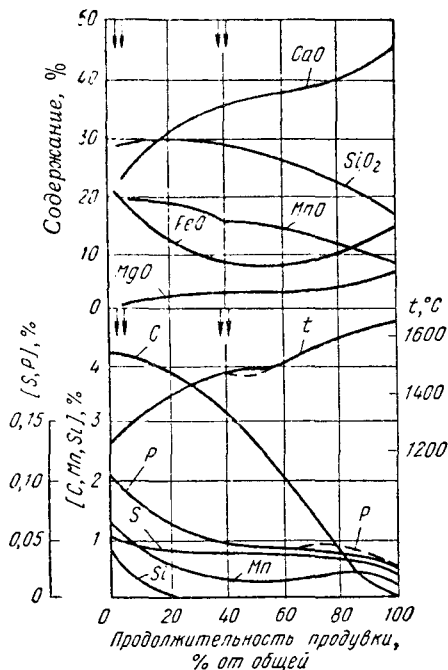
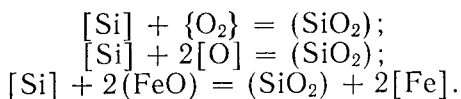


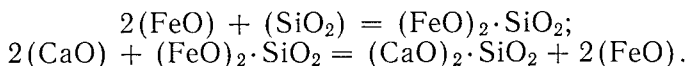
Рис. 53. Изменение состава металла, шлака и температуры в течение кислородно-конвертерной плавки (стрелки — присадки извести охладителей)

С большей интенсивностью по сравнению с другими элементами окисляется кремний:

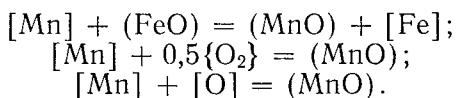


Уже через 3—5 мин содержание кремния в ванне становится незначительным. С самого начала продувки формируются шлаки с большим содержанием окислов железа не только в результате окисления железа, но и вследствие добавок железосодержащих материалов (железной руды, окалины).

*Окисление и восстановление марганца.* Достаточно полному окислению кремния в начале плавки способствует окончательная реакция флюсования кремнезема и снижение его активности в шлаке:



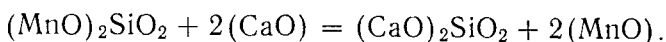
Одновременно с кремнием в начальном периоде плавки окисляется и марганец:



В первоначальном периоде формирования шлака, когда еще мало извести перешло в раствор вследствие недостаточно высокой температуры и на кусках извести сформировалась тугоплавкая оболочка двухкальциевого силиката, часть  $\text{MnO}$  связывает  $\text{SiO}_2$  по реакции  $2(\text{MnO}) + (\text{SiO}_2) = (\text{MnO})_2 \cdot \text{SiO}_2$ .

Несмотря на то что при кислородно-конвертерном процессе температура шлака выше на  $300^\circ\text{C}$  температуры металла, при содержании в шлаке менее 20% Fe слой двухкальциевого силиката на поверхности кусков извести получается настолько плотным, что выполняет роль кожуха, замедляя переход в шлак сердцевины офлюсованного куска, состоящей из  $\text{CaO}$  и ферритов кальция  $(\text{CaO})_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Когда же в шлаке в результате подъема фурмы становится более 20% Fe, слой двухкальциевого силиката несколько размягчается, постепенно оболочка разрушается и известь растворяется.

С повышением температуры и основности шлака изменяется состав марганцевого силиката с замещением  $\text{MnO}$  более сильным основанием по реакции

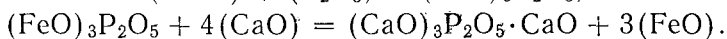
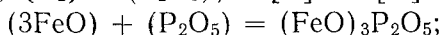
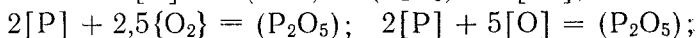
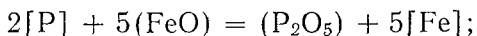


В результате активность закиси марганца в шлаке повышается. К этому времени снижается содержание в шлаке железных окислов вследствие прошедших восстановительных реакций с кремнием, марганцем, фосфором и частично углеродом.

Таким образом, подготавливаются условия для восстановления марганца из шлака углеродом в период интенсивного его окисления  $(\text{MnO}) + [\text{C}] = [\text{Mn}] + \{\text{CO}\}$ . Однако в дальнейшем, особенно на плавках низкоуглеродистой стали, а связи с вторичным повышением содержания окислов железа в шлаке частично повторно окисляется марганец в металлической ванне. Такое поведение марганца при кислородно-конвертерной плавке характеризуется выявлением на диаграмме плавки «марганцевого горба».

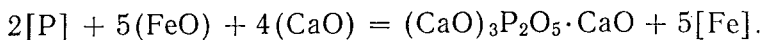
Как правило, с повышением температуры окончания процесса при одинаковом содержании марганца в чугуне остаточное содержание марганца в металле выше. Повышению остаточного содержания марганца в металлической ванне способствует технология выплавки стали без скачивания промежуточного шлака и с окончанием плавки без передувки (без значительного повышения окислов железа в шлаке), а также повышенное содержание марганца в чугуне. Иногда остаточное содержание марганца в металле почти или полностью соответствует маркировочному анализу, что избавляет от расходования ферромарганца для доведения металла до окончательного состава.

*Окисление фосфора.* Уже с первых минут продувки еще при высоком содержании в ванне углерода начинает окисляться фосфор. Этим заметно отличается кислородно-конвертерная плавка от томасовской операции, где фосфор начинает окисляться только в периоде передувки, когда в ванне остается 0,04—0,06% С. Окисление фосфора проходит по следующим реакциям:



Для успешного удаления фосфора из металла в шлак необходимо, чтобы в шлаке было достаточно растворен-

ной свободной извести. С образованием тетрафосфата кальция в результате общей реакции дефосфорации в шлаке формируется довольно стойкое соединение:



Следовательно, для успешной дефосфорации металла необходимо иметь активный известково-железистый шлак. Рассмотрим изменения, происходящие в шлаке кислородно-конвертерной плавки для обеспечения требуемых условий успешной дефосфорации металла. Из приведенного выше материала следует, что в первом периоде плавки в шлаке содержится много окислов железа, особенно при использовании многосопловой фурмы. С развитием реакций окисления кремния, марганца, фосфора, протекающих главным образом на границе металл—шлак, и частично в результате окисления углерода при повышении температуры плавки (примерно на 7—9 минутах от начала продувки) содержание окислов железа в шлаке снижается, достигая минимальных значений в период максимальной скорости обезуглероживания, и лишь к концу операции уже при низких концентрациях углерода в металле окисленность шлака снова повышается, т. е. термодинамические условия для реакции дефосфорации металла вследствие большого количества окислов железа обеспечиваются в первом и последнем периодах плавки. Соответствующая основность шлака, необходимая для проведения дефосфорации металла, обеспечивается лишь в конце плавки, когда известь вся переходит в раствор, и шлаки становятся гомогенными жидкоподвижными. Это и понятно, так как неоднократно было подтверждено, что повышение содержания закиси железа в шлаке способствует ускорению растворения в нем окиси кальция. Этот процесс протекает успешно в начале и конце продувки, особенно при выплавке малоуглеродистой стали. В середине продувки, когда FeO в шлаке мало, основность шлака нарастает медленно потому, что известь растворяется очень вяло. В высокожелезистом шлаке известь усваивается быстро потому, что на поверхности кусочков CaO образуется оболочка не только из двухкальциевого силиката, но формируются и ферриты кальция.

Поэтому при кислородно-конвертерном процессе без особых технологических трудностей возможно удаление фосфора из металла в случае обеспечения необходимого

шлакового режима. Уже в начале процесса большая часть фосфора переходит из металла в шлак. Наилучшие результаты по дефосфорации получают при формировании к концу плавки шлака, содержащего 40—45% CaO; 7—14% MnO; 15—18% SiO<sub>2</sub> и 8—12% FeO. Но так как скорость окисления фосфора ввиду медленного нарастания основности шлака отстает от скорости окисления кремния, марганца и углерода, то необходимая дефосфорация металла обычно осуществляется только к концу плавки, когда успевает сформироваться шлак, близкий к указанному выше по составу.

В наибольшей степени на результаты успешной и ранней дефосфорации металла оказывает влияние содержание кремния в чугуне. Повышенное его содержание обуславливает медленное увеличение основности шлака, а следовательно, снижается темп и степень дефосфорации металла. Но и абсолютная начальная концентрация фосфора в чугуне оказывает значительное влияние на дефосфорацию. Так, например, при исходном содержании в чугуне менее 0,15% P необходимая степень дефосфорации металла (до 0,03%) достигается уже при основности шлака, равной 1,9—2,1. Дальнейшее повышение основности шлака к концу плавки до 2,8—3,2 обеспечивает снижение содержания фосфора до 0,01—0,02%. Для достижения более низких концентраций фосфора (0,006%) в стали для глубокой вытяжки в Японии с кислородной струей вдувают молотую известь.

Поэтому на практике установлено, что при содержании фосфора в чугуне менее 0,15% выплавку большинства сталей можно осуществлять на одном шлаке, фосфоропоглощительная способность которого обеспечивает требуемые концентрации остаточного фосфора в металле.

*Десульфурация металла.* Основными источниками поступления в металл серы являются чугун, известь и миксерный шлак. Поэтому важно, чтобы в чугуне и извести содержание серы не превышало установленных норм и чтобы сохранялся порядок удаления шлака с поверхности чугуна в ковше перед сливом его в миксер.

Установлено, что небольшое количество серы из плавки под воздействием кислородного дутья переходит в газовую фазу по реакциям

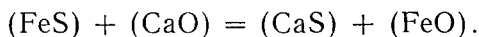
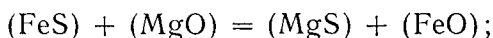


По данным различных исследований, в виде  $\text{SO}_2$  может улетучиться до 6—8% S от общего ее количества, удаляемого за плавку. Однако основная часть серы удаляется в результате перехода серы из металла в шлак. В шлаке возможно наличие таких соединений, как  $\text{FeS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{MgS}$ ,  $\text{CaS}$  и др. Скорость процесса



тесно связана со скоростью формирования активного жидкоподвижного шлака и с повышением его основности. Уже с самого начала формирования шлака сульфид железа переходит из металла в шлак  $[\text{FeS}] \rightarrow (\text{FeS})$  согласно закону распределения  $L_S = (\text{S})/[\text{S}]$ . В зависимости от количества растворенной извести в шлаке протекают реакции перехода серы в соединения, которые полностью не растворяются в металле.

Сера фактически переходит в шлак в форме аниона, и этот процесс сопровождается одновременным переходом в шлак катионов железа или марганца. Упрощенно переход серы можно изобразить в виде реакции



Радиусы ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  соответственно равны 1,06; 0,91; 0,78 Å. Это различие радиусов указывает на неодинаковую серопоглотительную способность таких компонентов шлака, как  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{MgO}$ . Но так как при хорошей стойкости футеровки в шлаке находится мало  $\text{MgO}$ , а при работе на маломарганцовистом чугуна мало и  $\text{MnO}$ , то основным десульфуратором является  $\text{CaO}$ .

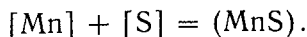
Указанные процессы, протекающие в шлаке, способствуют дальнейшему переходу серы из металла в шлак.

Обессеривание металла является диффузионным процессом и, следовательно, медленным. Для его ускорения большую роль играет хорошее перемешивание, высокая температура, подвижность и основность шлака, а также активность серы.

В начальной стадии плавки, когда в расплаве содержится много углерода и кремния, активность серы повышенная. Кроме того, часть серы в начале плавки еще



при сравнительно низкой температуре удаляется в результате реакции с марганцем:



Нарастание концентрации окислов железа в шлаке способствует растворению в нем извести, что благоприятствует десульфурации металла в это же время.

Однако вторичную и наиболее интенсивную десульфурацию металла наблюдают в конце плавки, когда наиболее ускоренно растворяется в шлаке известь и основность его достигает 2,8 и более. Поэтому окончательная десульфурация металла зависит главным образом от основности гомогенного конечного шлака, формирование которого при конвертерной плавке происходит в последние минуты продувки металла.

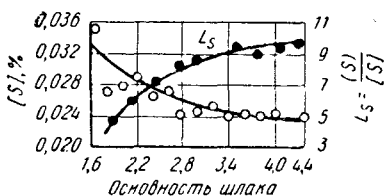


Рис. 54. Изменение степени десульфурации металла и коэффициента распределения серы в зависимости от основности шлака

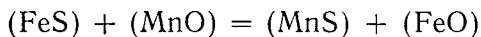
С увеличением основности шлака снижается остаточная концентрация серы в металле (рис. 54) и удаётся довести коэффициент распределения серы между шлаком и металлом до десяти. Чем больше шлака, тем большая доля серы при том же коэффициенте распределения серы перейдет в шлак. Однако наводить очень большое количество шлака на плавке нецелесообразно, так как при этом увеличивается угар железа, число выбросов и чрезмерно размывается футеровка. Поэтому общая возможная десульфурация металла при кислородно-конвертерном процессе не превышает 30—40%. Это необходимо учитывать при выплавке таких сталей, в которых предусматривают получить в маркировочном анализе не более 0,015—0,020% S. В таких случаях требования к содержанию серы в чугуне и извести должны быть еще более повышены. Так, например, в Японии предусмотрена дополнительная десульфурация чугуна у доменных печей. И если требуется, чтобы содержание серы в стали было менее 0,015%, то применяют повторную десульфурацию чугуна содой при выдаче его из миксера.

Понятно, что для достижения основности шлака 2,8—

3,0 необходимо поддерживать определенную не очень высокую концентрацию кремния в чугуна. Дальнейшее увеличение основности шлака не приводит к повышению десульфурации металла, что связано с увеличением вязкости шлака и, следовательно, со снижением его активности. Поэтому высокоосновные шлаки могут обеспечивать десульфурацию стали только при условии достаточной их жидкоподвижности. Этого можно достичь присадками плавикового шпата или боксита.

Содержащийся в боксите глинозем ускоряет растворение извести в шлаке и улучшает его жидкоподвижность. Плавиковый шпат действует более интенсивно, чем боксит, и не снижает основности шлака. Но шпат воздействует на шлак непродолжительное время. Возможно, это связано с протеканием реакции  $(\text{CaF}_2) + \{\text{H}_2\text{O}\} = (\text{CaO}) + 2\{\text{HF}\}$ , в результате которой содержание  $\text{CaF}_2$  в шлаке уменьшается и последний загустевает. При расходе плавикового шпата 0,2% от массы садки обеспечивается более глубокая десульфурация металла в результате более быстрого повышения основности шлака, чем при добавках боксита. Кроме того, использование боксита связано с увеличением количества шлака вследствие необходимости добавок извести для флюсования кремнезема в этом материале.

С повышением содержания кремния в чугуна степень десульфурации металла понижается. Наоборот, при несколько повышенном содержании марганца в чугуна (в возможных пределах) и, следовательно,  $\text{MnO}$  в шлаке до 13—15% наблюдается повышение степени десульфурации металла. Так, в первом периоде плавки могут развиваться реакции



с последующим обменом



При повышении содержания закиси железа в шлаке обычно увеличивается коэффициент распределения серы между шлаком и металлом, что связано не с прямым влиянием закиси железа на увеличение степени десульфурации, а ускорением растворимости  $\text{CaO}$  в шлаке в присутствии большего количества окислов железа в нем.

И, наконец, для соблюдения чистоты металла по сере необходимо, чтобы вместе с чугуном в конвертер не по-

падали доменный или миксерный шлак, которые вносят в плавку заметную долю серы и графитовую спель. И то и другое отрицательно сказывается на ведении плавки и качестве стали.

*Окисление углерода.* Окисление углерода в ванне при кислородно-конвертерном процессе имеет исключительное значение, так как в результате этой реакции, сопровождающейся повышением температуры и выделением большого количества  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , металл и шлак лучше перемешиваются, а выделяющиеся пузырьки газа очищают ванну от водорода и азота и способствуют очищению металла от неметаллических включений. Под воздействием давления подаваемого кислорода и выделения обильного количества газов жидкий металл, по крайней мере в области сформированного кратера (см. рис. 52), представляет собой тесную смесь шлака, металла и пузырьков с огромной поверхностью контакта, что обеспечивает возможность самоускорения начавшейся реакции окисления углерода и достижения очень высокой ее скорости. В результате влияния перечисленных факторов, а также неравномерного распределения температуры и механического воздействия струи ванна приобретает вращательное движение, под влиянием которого металл и шлак в верхних слоях интенсивно перемешиваются и циркулируют. Сравнивая перемешивающую силу струи кислорода при ударе о металл и подъемную силу пузырьков, увеличивающих объем металла, считают, что пузырьки воздействуют на перемешивание в 100 раз больше, чем вдуваемая кислородная струя. Удары кислородной струи отрывают от поверхности жидкого металла струи и капли, они увлекаются восходящим потоком газов на различную высоту. Опускаясь снова в ванну струи, капли и корольки металла проходят через шлак, подвергаясь рафинированию и дополнительному обезуглероживанию.

По этим причинам углерод окисляется неравномерно как по объему ванны, так и в течение операции. С наибольшей интенсивностью окисляется углерод на поверхности внедряющегося газового факела. Обильное выделение газов в этом объеме ванны вспучивает ее, что способствует фонтанированию и образованию корольков всплесков и их обезуглероживанию.

Однако при низкой температуре процесса, например в начале плавки, когда вязкость чугуна еще большая,

скорость окисления углерода не превышает 0,10—0,15% в минуту. Подаваемый в это время кислород расходуется главным образом на реакции формирования конденсированных окислов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{FeO}$ . Вследствие торможения реакции окисления углерода в первом периоде плавки присутствующий в зоне реакции неутрализованный кислород взаимодействует с железом, и в шлаке возрастает количество закиси железа до 14—16%. Только когда температура металла достигает 1440—1470°С, скорость окисления углерода увеличивается, достигая 0,4—0,5% в минуту. В этом периоде плавки окисление углерода протекает настолько интенсивно, что подаваемого в единицу времени кислорода недостаточно для этой реакции и углерод заимствует его

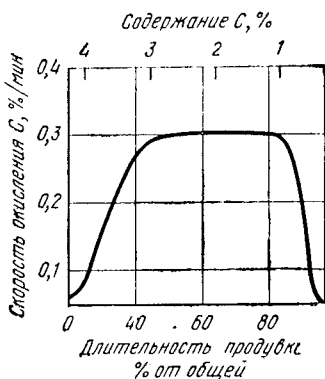


Рис. 55. Изменение скорости окисления углерода по ходу продувки металла в конвертере

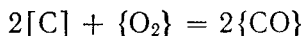
дополнительно из шлака. В результате в шлаке содержание закиси железа снижается до 7—9%.

Примерная кривая изменения скорости окисления углерода во время продувки с ориентировочным указанием концентраций углерода в каждый момент плавки показана на рис. 55. По мере уменьшения концентрации углерода в металле от 0,15 до 0,20% скорость его окисления снижается очень резко, и если подача кислорода продолжает оставаться постоянной, то снова большая часть кислорода уходит на окисление железа, и шлак обогащается его окислами.

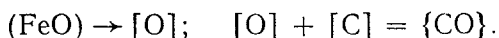
Одной из причин неравномерного окисления углерода по ходу плавки является вынужденное уменьшение подачи кислорода после первой и второй добавок сыпучих с целью уменьшения количества и интенсивности выбросов. Кроме того, сами добавки на короткое время охлаждают металл, вследствие чего замедляется массоперенос компонентов к зоне реакции. Эти обстоятельства вызывают временное снижение скорости окисления углерода. Но после разогрева ванны скорость окисления углерода резко возрастает под действием накопившегося

в растворе металла сверхравновесного кислорода. Бурный темп окисления углерода после первой и второй добавок сыпучих, а также в середине плавки приводят к вспучиванию ванны, и фурма, по которой подают кислород, работает в затопленном состоянии. Обычно высота уровня вспенившейся ванны увеличивается в 2—4 раза по сравнению с уровнем ванны в спокойном состоянии.

В зависимости от положения сопла фурмы над ванной развиваются в большей или меньшей степени реакции прямого окисления углерода



или реакции его окисления через шлак



При повышении давления и расхода кислорода и близком расположении сопла фурмы от зеркала ванны струя кислорода глубже проникает в ванну и более интенсивно проходят реакции прямого окисления углерода. С уменьшением интенсивности подачи кислорода или давления и увеличения расстояния между соплом фурмы и зеркалом ванны развиваются поверхностные реакции окисления углерода через шлак.

На основании специальных исследований при помощи петрографического анализа отобранных проб шлака во время плавки установлено, что в первичных шлаках через 5 мин после начала операции основной составляющей является марганцево-железистый монтичеллит  $CaO (Mn, Fe, Mg)O \cdot SiO_2$ . Затем, с повышением основности до 1,3—1,4, образуется двухкальциевый силикат  $2CaO \cdot SiO_2$  и мервинит  $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ . Температура плавления таких жидкоподвижных шлаков с кислотными свойствами примерно составляет  $1500^\circ C$ . Поверхностная зона огнеупорной основной футеровки конвертера, будучи нагретой до более высокой температуры, насыщается этим шлаком, что приводит к снижению ее огнеупорности и размыванию движущимися потоками металла и шлака. Долгое пребывание фурмы в верхнем положении еще более усугубляет отрицательное влияние таких шлаков на футеровку конвертера. Кроме этого, частые выбросы шлака разрушают горловину конвертера. Повышенное содержание кремния в чугуне также приводит к таким, а иногда еще худшим результатам.

Однако и при низком содержании кремния в чугуне

(до 0,4%) имеются определенные недостатки; известь плохо ассимилируется и, следовательно, мало шлака в ванне, что влечет за собой быстрое заметалливание наконечника фурмы. В этом случае добавляют на шлак кремнеземистые материалы (песок). В Японии, например, в таких случаях расходуют 0,1—0,2 кг молотого диоксида на тонну металла, а на конвертерах фирмы Акме Стил (США) при низкой концентрации кремния в чугуне добавляют кремнеземистый гравий.

В последние годы удалось улучшить условия шлакообразования в кислородных конвертах большой емкости (120, 170, 220, 300 и 400) применением многосопловых фурм. При использовании фурм с цилиндрическими соплами приходилось поднимать фурмы для увеличения окисленности шлака и ускорения растворимости извести в шлаке. Это давало эффект, но значительные выбросы при такой технологии приводили к образованию настывшей на горловине конвертера. Кроме больших потерь металла, приходилось горловину очищать от настывшей через каждые 8 плавок, что значительно снижало производительность конвертера. При работе с многосопловыми фурмами и угле наклона сопел к оси фурмы 8—10° даже при повышенной интенсивности продувки улучшилось шлакообразование при более низком положении фурмы (1,5—1,6 вместо 2,4—3,5 м). В этом случае удается проводить процесс почти без выбросов с хорошей дефосфорацией и десульфурацией. Время простоев конвертеров на ремонт горловины (чистку настывшей) значительно сократилось.

Из рассмотренного выше материала следует, что для ускорения шлакообразования прибегать к подъему и опусканию фурмы следует лишь в том случае, когда другими средствами (добавка плавикового шпата, окалины, изменение формы сопла) этого сделать не удастся. В конвертерах большой емкости надо использовать многосопловые фурмы с установкой их на сравнительно небольшом расстоянии от уровня ванны. Рассредоточение кислородной струи такими фурмами увеличивает отношение реакционной площади к площади зеркала ванны, что обуславливает достаточную окисленность шлака даже и при повышенном давлении кислорода. Рассредоточенное дутье, поступающее из сопел многосопловой фурмы, мешает спеканию и слипанию кусков извести, что значительно способствует ускорению шлакообразования.

## Температурный режим плавки

Многочисленными исследованиями установлено, что несмотря на потери тепла конвертером во время плавки, температура металла при продувке кислородом непрерывно повышается в результате экзотермических реакций окисления примесей чугуна, особенно углерода, вследствие отсутствия азота в дутье, частичного дожигания образующейся окиси углерода в самом конвертере до  $\text{CO}_2$ . Только во время загрузки каких-либо материалов наблюдают небольшие площадки на кривой температуры или ее снижение. К концу процесса значительно повышается температура металла в результате окисления железа, и очень важно для качества металла не допускать избыточного его перегрева.

Необходимое количество охладителей (скрап, железная руда, окалина, пар, известняк, губчатое железо и др.) рассчитывают по величине охлаждающего влияния того или иного материала при данной температуре. В качестве охладителей чаще всего применяют стальной лом и руду, использование каждого из которых имеет свои преимущества и недостатки. При применении лома не требуется увеличивать расхода шлакообразующих, лом обеспечивает постоянный охлаждающий эффект. Кроме того, при загрузке лома не бывает выбросов. Необходимое количество лома может быть определено по формуле

$$M = \frac{Q}{0,167 \cdot 1500 + 65 + 0,2(1600 - 1500)},$$

где  $M$  — масса лома, кг;

$Q$  — количество избыточного тепла, ккал;

0,167 — теплоемкость лома до температуры плавления, ккал/(кг·°С);

65 — скрытая теплота плавления ккал/кг;

0,2 — теплоемкость жидкой стали, ккал/(кг·°С);

1600 и 1500 — температуры стали и плавления лома, °С.

Но использование лома в качестве охладителя требует специального времени на его завалку. Кроме того, не исключена возможность ускоренного износа футеровки конвертера под ударами тяжеловесного лома.

Использование руды для охлаждения имеет некоторые преимущества: ее добавляют, не прекращая подавать дутье, уменьшается потребность в кислороде. Считают, что при добавке 1 т руды, содержащей 80%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

и ее усвоении на 90% вносится около 216 кг  $O_2$ , что эквивалентно 150 м<sup>3</sup> кислорода. Но при использовании руды приходится увеличить расход извести и соответственно увеличивается количество шлака. Охлаждающий эффект при добавках руды колеблется в широких пределах в зависимости от содержания в руде окислов железа, ее влажности, степени восстановления руды и количества выносов и выбросов.

В качестве охладителей могут быть также использованы известняк, известь, агломерат, пар и др. Эффективность их влияния различна и определяется удельной теплоемкостью. Некоторые охладители могут диссоциировать, например  $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ ;  $H_2O \rightarrow H_2 + 0,5O_2$ , что увеличивает охлаждающий эффект данного охладителя. Но при их использовании образуется больше газов, что нежелательно. Можно считать, что 1 кг железной руды по охлаждающему действию в среднем заменяет 4,4 кг стального лома или 0,4 кг пара. В среднем добавка 1% охладителя (1 кг на 100 кг жидкого металла в конвертере) снижает температуру металла следующим образом: стальной лом — на 8° С; железная руда, окалина — на 33° С; водяной пар — на 85° С.

Однако охладитель выбирают не по интенсивности охлаждения, а в зависимости от местных условий и экономии. Как правило, расход охладителей по ходу кампании снижают, что связано с увеличением тепловых потерь конвертером. Установлено, что тепловые потери конвертера увеличиваются к концу кампании в 1,5—1,6 раза вследствие износа футеровки.

Правильный выбор охладителя имеет важное технологическое и экономическое значение. При кислородно-конвертерном процессе в зависимости от чистоты применяемого кислорода отходящие газы уносят лишь 7—9% тепла расходной части теплового баланса по сравнению с 27—29% при воздушном дутье при бессемеровском или томасовском процессах. Это связано с низкой концентрацией азота в газах кислородно-конвертерной плавки. При обогащенном кислородном дутье газы уносят 16—17% тепла, а при паро-кислородном дутье на разложение водяного пара уходит 15—16% тепла. Следовательно во всех этих процессах появляется избыточное тепло, использование которого для расплавления стального лома весьма желательно. Увеличение доли лома в шихте кислородно-конвертерного процесса очень вы-



годно, так как стоимость чугуна выше стоимости лома. При Калдо-процессе (который описан ниже) вследствие благоприятных условий дожигания в конвертере окиси углерода до  $\text{CO}_2$  появляется избыточное тепло, позволяющее перерабатывать до 40—45% стального лома в шихте.

Обычно основным охладителем служит стальной лом, и в качестве корректирующей добавки применяют руду. В настоящее время проводят исследования о возможности и экономичности использования других охладителей (агломерат, брикеты, окатыши, губчатое железо и др.),

### *Дутьевой режим плавки. Конструкция фурмы*

Подачу технического кислорода в конвертер под давлением осуществляют при помощи водоохлаждаемой фурмы, изготовленной из трех цельнотянутых труб, входящих концентрически одна в другую. Нижняя часть фурмы ограничена наконечником, который приваривают к внешней трубе и резьбой соединяют с внутренней трубкой. По внутренней трубе подают кислород, по средней подводят воду для охлаждения, а наружная труба служит для сброса воды. Расход воды и давление для охлаждения фурмы подбирают из условия, чтобы температура отходящей воды не превышала  $40^\circ\text{C}$ . Обычно давление воды в фурме на 100-т конвертере поддерживают равным 6—8 ат, а расход 70—90 м<sup>3</sup>/ч. Стойкость фурм не превышает 200 плавов. Она зависит от правильно подобранного охлаждения. Фурма часто выходит из строя вследствие прогаров от закозления металлом во время выбросов.

Конвертеры большой емкости обычно оборудованы двумя фурмами, одна из которых находится в эксплуатации, а вторая (резервная) подключена к коммуникациям (подаче кислорода и воды). Контроль за положением фурмы над уровнем ванны в спокойном состоянии осуществляется автоматически. Управляют подачей кислорода через фурму и движением фурмы дистанционно. В схеме эксплуатации фурмы, кроме дистанционного управления, предусмотрены автоматический ее подъем и удаление из конвертера в случаях резкого снижения давления кислорода перед фурмой; израсходования заданного заранее на плавку количества кислорода; резкого снижения давления и значительного уменьшения

назначенного расхода воды для охлаждения фурмы. В схеме также предусмотрено автоматическое включение отсечного кислородного клапана при опускании фурмы в конвертер и отключение его при подъеме фурмы. Регулирующий клапан подачи кислорода в конвертер заблокирован со счетчиком расхода кислорода и секундомером. Скорость движения фурмы регулируется от 0,15 до 2,00 м/с.

Организация дутьевого режима оказывает значительное влияние на интенсивность шлакообразования, стойкость футеровки, количество и интенсивность выбросов, стойкость фурмы, продолжительность продувки и, следовательно, на выход жидкого металла и производительность конвертера. Как было отмечено выше, установка фурмы на определенной высоте относительно уровня спокойной ванны определяет глубину погружения струи в металл. Изменяя расстояние фурмы от поверхности ванны, можно управлять величиной поверхности контакта окислительной газовой струи ( $O_2 + CO + CO_2 + N_2$ ) со шлаком и металлом и глубиной проникновения. Следовательно, можно регулировать распределение кислорода между металлом и шлаком. Глубина внедрения газового факела в металл определяется давлением и расходом кислорода, высотой подъема фурмы над уровнем спокойной ванны и формой сопла. Расход кислорода при данном давлении, т. е. интенсивность продувки [ $m^3/(t \cdot мин)$ ], зависит от подготовленности лома (размеров и массы кусков), конструкции кислородподводящего тракта и пропускной способности газоотводящего тракта.

Канал сопла бывает цилиндрической формы, с ленточной нарезкой и типа Лаваля. Цилиндрическое сопло при высоком давлении кислорода обеспечивает скорость струи, равную скорости звука. Сопло типа Лаваля обеспечивает сверхзвуковую скорость, что способствует возрастанию скорости окисления углерода и некоторому снижению окисленности шлака, уменьшению вспучивания ванны и сокращению числа выбросов.

Использование фурм с многосопловыми наконечниками (три, четыре, пять) дало возможность рассредоточить в ванне подаваемый кислород, что ослабило циркуляционные газовые потоки, снизило разбрызгивание, фонтанирование и выбросы металла. На основании специально проведенного сравнительного исследования

было установлено, что фурма с трехсопловым наконечником оказалась наиболее стойкой и ее применение обеспечило уменьшение потерь металла с выбросами и настылями, лучший выход годного (90%), большую производительность (рис. 56).

При использовании многосопловых фурм вследствие рассредоточения дутья в ванне углерод по ходу плавки окисляется более равномерно.

Для более наглядного представления о преимуществах многосопловых фурм рассмотрим табл. 23, в которой собраны данные по их эксплуатации в конвертерах большой емкости. Эти данные свидетельствуют об улучшении почти всех технико-экономических показателей кислородно-конвертерного процесса. Добавим, что использование для продувки ванны многосопловых фурм обеспечивает более равномерный износ футеровки конвертера и уменьшение образования настылей на горловине. В результате перехода на трехсопловые фурмы увеличивается выход годного на 1,0—3,5%, повышается расход лома на 2—10% и снижается расход огнеупоров на 1—2 кг/т.

Чаще всего фурмы с многосопловыми наконечниками выполняют с 3—4 отверстиями типа Лавалья с углом наклона осей сопел к оси фурмы 5—6° для конвертеров садкой 20—30 т, а для конвертеров с большой садкой 8—15°. Диаметр отверстий сопла в критическом сечении в зависимости от емкости конвертеров выбирают равным 30—60 мм.

При анализе данных табл. 23 можно сделать вывод, что с увеличением интенсивности продувки заметно повышается производительность конвертера вследствие сокращения длительности продувочного периода, увеличи-

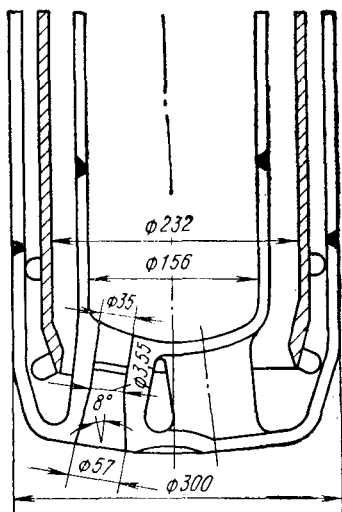


Рис. 56. Сечение наконечника фурмы в трех соплами Лавалья сечением 3×35 мм

Характеристика работы кислородных конвертеров  
с многоструйными фурмами

| Показатели                                       | Тип фурмы   |   |         |      |
|--|---|---|---------|------|
|  | одноструйная<br>с диаметром<br>отверстия<br>70 мм | трехсопловые с диа-<br>метром отверстия, мм |         |      |
|  |   | 35  | 38      | 46   |
| Угол наклона отверстий, град                     | —   | 10  | 10      | 10   |
| Вид сопла . . . . .                              | Цилиндри-<br>ческое                               |   | Лавалья |      |
| Масса садки, т . . . . .                         | 175   | 200   | 210     | 210  |
| Расход кислорода, м <sup>3</sup> /мин . .        | 250   | 310   | 500     | 600  |
| Длительность продувки, мин .                     | 35  | 33  | 21      | 18   |
| Производительность, т/мин .                      | 5,0   | 6,1   | 10,0    | 11,6 |
| Выход годного, % . . . . .                       | 87,0  | 89,6  | 90,0    | 90,0 |
| Потери на настывли в горлови-<br>не, % . . . . . | 1,7   | 0,35  | 0,15    | 0,15 |

вается выход годного в результате уменьшения потерь металла с выбросами и выносами. Стойкость футеровки также должна увеличиваться в результате сокращения времени воздействия на нее шлака и металла при меньшей продолжительности плавки.

Поэтому одним из главных направлений развития кислородно-конвертерного производства является повышение интенсивности продувки ванны кислородом от 2—2,5 до 5 м<sup>3</sup>/(т·мин) и более. Так как в СССР намечено в будущем строить конвертеры только садкой 300—400 т, то расход кислорода на них должен достигать 1500—2000 м<sup>3</sup>/мин. Некоторые исследователи считают целесообразным довести интенсивность продувки при работе с ломом до 7—8 м<sup>3</sup>/(т·мин). В связи с этим возникает задача правильной организации дутьевого режима для наиболее выгодного распределения огромного расхода кислорода между металлом и шлаком. В этом случае первостепенное значение имеет не только способ подвода кислорода (одной или двумя фурмами с большим числом сопел), но и выбор числа, расстановки и диаметра отверстий многосопловой фурмы, чтобы обеспечить наиболее оптимальные условия для технологического процесса растворения извести и шлакообразования и для полного расплавления лома при

продувочном периоде, равном 10—12 мин (в среднем необходимо затратить 50 м<sup>3</sup> кислорода для изготовления 1 т стали). Вероятно, увеличивать интенсивность продувки можно до тех пор, пока не будет замечено ухудшение условий расплавления лома, шлакообразования и увеличение числа выбросов. Подбор фурм новой конструкции становится актуальной задачей. В частности, разрабатывают фурмы с центральным подводом воды, а также фурмы для одновременного подвода кислорода и различных пылеобразных окислителей и др.

### *Выбросы и способы их уменьшения*

При продувке металла из конвертера выносятся мелкие капли металла и шлака, а иногда мгновенно через горловину конвертера переливается шлак. При кислородно-конвертерном процессе с подачей кислорода сверху, кроме выносов, наблюдают мгновенные и частые выбросы металла и шлака, выплески шлакометаллической смеси и переливание шлака через горловину. Потери металла по этим причинам достигают при неблагоприятном дутьевом и температурном режимах 2—4% от массы металлической садки.

Кроме уменьшения выхода годного металла, выбросы отрицательно влияют на стойкость футеровки конвертера, особенно горловины, увеличивается время на ремонты, что в результате уменьшает время работы конвертера и, следовательно, приводит к снижению его производительности.

Установлено, что увеличение глубины ванны (металла и шлака) способствует увеличению числа и интенсивности выбросов. Это связано с приближением уровня ванны к горловине конвертера. Увеличение количества шлака на плавку также способствует выбросам. Высокое расположение наконечника фурмы над ванной, как мы уже знаем, приводит к насыщению шлака окислами железа и более частым выбросам.

На плавках с применением руды в качестве охладителя наблюдают два максимума по интенсивности выбросов, которые приходятся на время после первой и второй добавок сыпучих материалов. После второй добавки интенсивность выбросов значительно больше. К концу плавки интенсивность выбросов значительно уменьшается. На рис. 57 показана интенсивность выбросов (в условных единицах), наблюдаемая во время кислородно-

конвертерных плавков в конвертере емкостью 28 т при охлаждении рудой. Выбросы исследователи объясняют накоплением кислорода в захладевшей ванне после добавки руды и очень интенсивной реакцией углерода после повторного разогрева металла. На основании опы-

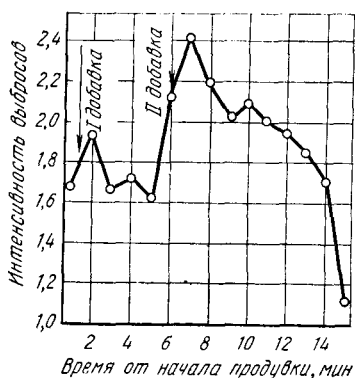


Рис. 57. Интенсивность выбросов в кислородно-конвертерной плавке при охлаждении плавки рудой

тов удалось установить, что в шлаках после второй добавки сыпучих содержание окислов железа в два-три раза превышает обычные концентрации.

На плавках с охлаждением стальным ломом количество и интенсивность выбросов значительно меньше, а иногда полностью отсутствуют. Поэтому при охлаждении плавков рудой для уменьшения числа и интенсивности выбросов рекомендуют во время загрузки сыпучих материалов снижать минутный расход кислорода на 15—30% от назначенного количества.

Основное влияние на число и интенсивность выбросов оказывают состав шлака и склонность его к вспениванию. Однако этот вопрос недостаточно изучен и нельзя давать количественных рекомендаций по загрузке различных сыпучих. Известно только, что накапливание в шлаке железных окислов, что может быть при переработке физически и химически холодных чугунов, и нерациональный дутьевой режим всегда приводят к выбросам. Повышение в составе шлака кремнезема способствует его вспениванию и, следовательно, при интенсивной реакции окисления углерода может способствовать выбросам. Увеличение в составе шлака растворенной  $\text{CaO}$ , наоборот, приводит к снижению пенообразования, а значит, и к уменьшению выбросов.

Замечено, что при загрузке присадок выбросов не бывает, так как скорость окисления углерода снижается. Это значит, что захлаживание вспененной шлакометаллической среды приводит к ее осаживанию. Иногда практикуют прием осаживания: на очень короткое вре-

мя высоко поднимают фурму для воздействия струей кислорода на вспененную шлакометаллическую среду. Для предотвращения выбросов на вспенившийся шлак загружают мелкую речную гальку или небольшие порции известняка.

В качестве наиболее действенных мер для снижения или полной ликвидации выбросов можно предложить: во время выбросов или заранее, судя по интенсивности шума в конвертере, на определенное время снизить расход кислорода; норму присадок сыпучих рассредоточить, лучше увеличить число присадок для обеспечения более равномерного выделения газов и уменьшения пульсации ванны; стремиться снизить высоту ванны в конвертере, особенно в результате уменьшения количества шлака; добиваться присадкой различных флюсов возможно более раннего растворения извести в шлаке, чтобы критический интервал основности шлака, равный 1,5—1,7, был достигнут до того, как реакция углерода получит наиболее интенсивное развитие; пользоваться рассредоточенным дутьем, чтобы не допускать слипания извести; уменьшать пенообразование шлака, контролируя содержание кремния в шихте и организовывая дутьевой режим с подачей меньшего количества кислорода на шлак; применять многосопловые фурмы вместо цилиндрических односопловых.

Следует подвергнуть проверке существующую практику подачи кислорода с постоянной интенсивностью

ТАБЛИЦА 24

Материальный баланс  
кислородно-конвертерной плавки (до раскисления)  
на 100 кг металлической шихты

| Поступило на плавку, кг                       | Получено, кг                  |
|---|-------------------------------|
| Жидкого чугуна . . . 85 000                   | Стали . . . . . 90,012        |
| Стального лома . . . 15,000                   | Шлака . . . . . 13,419        |
| Боксита . . . . . 0,600                       | Корольков в шлаке . . . 1,000 |
| Извести . . . . . 5,870                       | Газов . . . . . 9,168         |
| Технологического<br>кислорода . . . . . 7,767 | Выбросы и пыль . . . 2,638    |
| Из кладки конвер-<br>тера . . . . . 2,000     |                               |
| <hr/>   | <hr/>                         |
| Всего . . . . . 116,237                       | Всего . . . . . 116,237       |

Тепловой баланс  
кислородно-конвертерной плавки (до раскисления)  
на 100 кг металлической шихты

| Приход, ккал (%)   | Расход, ккал (%)  |
|--|---|
| Физическое тепло чугуна . . . . . 24 300 (49,70)             | Энтальпия: стали . . . . . 31 252 (64,60)   |
| Тепло от окисления С, Si, Mn, P, Fe . . . . . 23 356 (47,84) | шлака . . . . . 7 192 (14,70)   |
| Тепло шлакообразования . . . . . 1 206 (2,46)                | уходящих газов <sup>1</sup> . . . . . 3 763 (7,70)  |
| Всего . . . . . 48 862 (100,00)                              | Тепло, уносимое частицами Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с выбросами . . . . . 1 020 (2,10) |
|  | Потери на лучеиспускание и теплопроводность . . . . . 1 759 (3,60)                          |
|  | Избыток тепла . . . . . 3 876 (7,90)  |
|  | Всего . . . . . 48 862 (100,00)   |

<sup>1</sup> Из них на нагревание, ккал (%): CO и CO<sub>2</sub> — 3484(7,15); N<sub>2</sub> — 13(0,02); H<sub>2</sub>O и SO<sub>2</sub> — 122(0,24); O<sub>2</sub> — 144(0,29). Всего — 3763(7,70).

в течение всего продувочного периода. Это, безусловно, неправильная технология. Однако, чтобы ее изменить, требуется сначала на опыте доказать более целесообразное перераспределение положенного по расчету расхода кислорода на правку в отдельные периоды. Эта работа ближайшего будущего.

Для завершения описания процесса продувки чугуна сверху кислородом в глуходонном конвертере в табл. 24 и 25 приведены материальный и тепловой балансы этого процесса.

*Передел ванадиевого чугуна  
в кислородном конвертере*

Как было отмечено, выплавка стали в кислородных конвертерах существенно изменила технологию многих процессов. Это, в частности, коснулось и переработки ванадиевого чугуна.

В настоящее время чугун (4,2—4,9% С, 0,3—0,5% Si,



0,2—0,35% Mn, 0,15—0,40% Ti, 0,38—0,49% V, 0,05—0,11% P, 0,025—0,06% S, 0,1—0,5% Cr) из миксера перерабатывают на Нижне-Тагильском металлургическом комбинате в 100-т кислородных конвертерах для получения углеродистого полупродукта и ванадийсодержащего шлака. Освоена следующая технология: из миксера заливают в конвертер 110—112 т чугуна, нагретого до температуры около 1250° С, и добавляют в качестве охладителей около 5% окалины и 12% твердого ванадиевого чугуна. Кислород чистотой 99% подают под давлением 11—14 ат водоохлаждаемой фурмой с трехсopловым наконечником с интенсивностью до 200 м<sup>3</sup>/мин. Фурму устанавливают на расстоянии 0,7—1,0 м от уровня спокойной ванны.

Продувку продолжают 7—10 мин, что обеспечивает получение полупродукта с температурой 1340—1420° С следующего состава: 3,2—4,0% С, 0,01—0,04% V, 0,05—0,12% P, 0,015—0,05% S.

На рис. 58 показано изменение состава металла и шлака во время продувки плавки, одна из которых охлаждалась твердым чугуном и окалиной, а другая — только окалиной. Полупродукт выпускают через стале-выпускное отверстие конвертера в ковш и затем его передают для заливки в мартеновскую печь, т. е. осуществляют дуплекс-процесс конвертер — мартеновская печь, или переливают во второй кислородный конвертер для доводки плавки и производства готовой стали. Второй процесс также является дуплекс-процессом конвертер — конвертер. Ванадиевый шлак направляют для переработки в феррованадий.

При температуре окончания плавки на полупродукт (1340—1420° С) получающийся шлак обладает большой вязкостью вследствие наличия в нем шпинелидов. Состав шлака: 14,0—18,5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 15,4—21,0% SiO<sub>2</sub>; 5,9—11,3% TiO<sub>2</sub>; 5,8—8,1% MnO; 34,2—41,3% Fe<sub>общ</sub>; 1,2—2,6% MgO; 1,0—1,9% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,04—0,07% P; 0,03—0,09% S; 0,40—0,97% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,50—1,5% CaO. Выход полупродукта составляет 96%, а ошлакование ванадия чугуна достигает 93%, расход кислорода 16 м<sup>3</sup>/т чугуна.

Для успешного дальнейшего передела полупродукта после удаления ванадия в кислородном конвертере принимают меры для обеспечения минимальных потерь тепла при скачивании шлака и при переливе полупродукта из ковша обратно в конвертер. На все эти операции

тратят 10—15 минут. Температура полупродукта при этом снижается на 30—40°С. Продувают полупродукт кислородом чистотой 99,5% при помощи водоохлаждаемой фурмы с трехсоловым наконечником. В начале продувки в конвертер загружают известь, плакиковый шпат, железную руду или железофлюс состава 34—44% CaO, 5,0—7,0% SiO<sub>2</sub>, 33—41% Fe<sub>общ.</sub> Продувку металла ведут с интенсивностью 150—170—200 м<sup>3</sup>/мин.

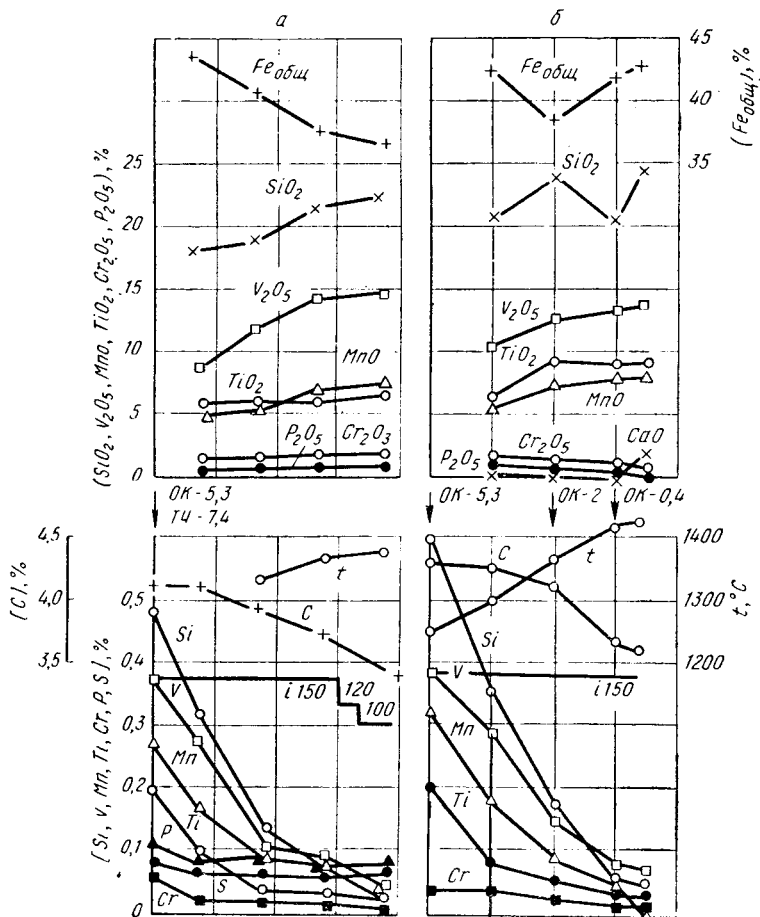


Рис. 58. Изменение состава металла и шлака при продувке сверху кислородом ванадиевого чугуна на полупродукт:

а — охлаждение твердым чугуном (ТЧ) и окалиной (OK); б — охлаждение только окалиной (OK)

Окончание плавки мягкой стали определяют по израсходованному кислороду. Продувочное время плавки занимает 20—25 мин.

Так как в полупродукте почти отсутствует марганец, то желательно пользоваться взамен железной руды марганцевой, что будет способствовать частичному восстановлению марганца и приведет к меньшему расходу ферромарганца на раскисление стали.

В конечном шлаке содержится 35—45% CaO, 2—3% MnO, 18—20% Fe<sub>общ</sub>, 9—11% MgO, 4—6% SiO<sub>2</sub>. Выход жидкой стали начиная от металлической шихты, вводимой в первый конвертер, составляет 87—89%; расход кислорода во втором конвертере около 40 м<sup>3</sup>/т, а суммарный расход на передел равен 50—55 м<sup>3</sup>/т.



## ГЛАВА IX

### ПЕРЕДЕЛ ВЫСОКОФОСФОРИСТОГО ЧУГУНА В КИСЛОРОДНОМ КОНВЕРТЕРЕ

При переделе в кислородном конвертере чугуна с обычным содержанием фосфора (0,1—0,3%) не бывает затруднений при удалении этого элемента из металла, даже при работе без скачивания шлака. Трудно организовать передел чугуна с содержанием 1,8—2,0% P. В СССР к таким чугунам относятся керченские и лисаковские фосфористые чугуны. Основные трудности заключаются в том, что для удаления из металла такого большого количества фосфора требуется добавлять на плавку много извести. В этом случае в условиях мягкой продувки создаются условия для слипания и окомкования извести. Запрещение пользоваться плавиковым шпатом для разжижения шлака, так как этот минерал резко ухудшает растворимость шлака в почве, еще более осложняет технологию и вынуждает организовать передел такого чугуна с двумя шлаками. При переделе высокофосфористого чугуна обязательно нужно получать фосфатный шлак для продажи, желательно с возможно большей концентрацией P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Задача заключается в том, чтобы выбранная технология передела обеспечивала уже в начале плавки равную или несколько опережающую скорость окисления фосфора по сравнению со скоростью окисления углерода. Это позволит не проводить период специальной передувки. Если к моменту достижения необходимой концентрации углерода к концу плавки не будет обеспечена низкая концентрация фосфора, то дальнейшая продувка металла в конвертере для окисления оставшегося фосфора затянется и приведет к уменьшению выхода жидкого металла вследствие повышенного угара железа при додувке плавки.

Рассмотрим некоторые варианты передела высокофосфористого чугуна в кислородных конвертерах.

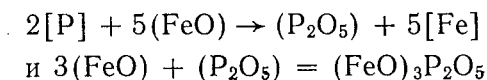
Теория построения этих технологических вариантов базировалась на необходимости обеспечения более высоких скоростей окисления фосфора, чем скорости при переделе малофосфористого чугуна. Известно, что фосфор будет окисляться с тем большей скоростью, чем быстрее нарастает окислительный потенциал и основность шлака, а также температура фаз металла и шлака, т. е. в процессах необходимо было создать условия быстрого формирования окислов железа в шлаке, необходимых для ускорения растворения извести в шлаке и, следовательно, повышения его основности. Эти условия не могут быть в достаточной мере обеспечены при обычном ЛД процессе, когда все сыпучие материалы вводят в конвертер в начале продувки в кусках и не обеспечивается достаточно быстрое образование шлака.

### *ОЛП, ОЦП, ЛД-АЦ процессы производства стали*

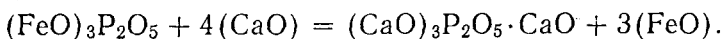
Процесс ОЛП для передела высокофосфористого чугуна, содержащего 1,8—2,0% P, 0,2—0,6% Si, 0,3—0,8% Mn, 0,02—0,08% S, со вдуванием в металл вместе с кислородом порошкообразной извести был разработан во Франции, в Институте металлургических исследований (ИРСИД). Название ОЛП процесс получил по начальным буквам английских слов oxygen lime powder (кислород — известь в порошке). Процесс внедрен в промышленное производство с применением, в основном руды в качестве охладителя. При применении этого процесса обеспечивается быстрое шлакообразование и глубокая дефосфорация металла.

В Люксембурге концерн Арбед совместно с национальным центром металлургических исследований Бельгии и Люксембурга (СНРМ) одновременно разработали на заводе в Дюделанже аналогичный процесс, получивший название ОЦП по начальным буквам французских слов *oxygene chaux pulverise*, т. е. кислород — порошковая известь. Позже эти процессы получили название ЛД-АЦ, где А — название концерна Арбед, Ц — начальная буква центра металлургических исследований СНРМ.

Сущность процесса заключается в том, что через водоохлаждаемую фурму вместе с кислородом через 3—5 мин после начала операции вдувают в ванну порошкообразную известь. Размер частиц составляет от сотых долей до 2 мм. Обладая большой поверхностью контакта с кислородом и металлом, известь в тонком помоле быстро прогревается, расплавляется и переходит в шлаковый расплав на ранней стадии плавки, что обеспечивает развитие реакции дефосфорации металла одновременно с прохождением реакции окисления углерода или даже несколько ее опережает. Охладитель (руды) задают в конвертер небольшими порциями с самого начала плавки, что гарантирует начальную подготовку протекающей реакции дефосфорации



с последующим окончательным удержанием окислов фосфора в шлаке после растворения извести в результате реакции



Если металл охлаждают скрапом, то его загружают в конвертер до заливки чугуна в количестве 10—15% от массы плавки. Загружают также немного извести и боксита и начинают при высоком положении фурмы продувку ванны кислородом с последующим вдуванием измельченной извести. Шлакообразование регулируют изменением положения фурмы над уровнем ванны. Регулировать шлакообразование можно изменением давления кислородного дутья при постоянном положении фурмы.

В конвертерах садкой 60—75 т первый период плавки длится около 12—14 мин, после чего останавливают

продувку и спускают около 90% первичного шлака, который обычно состоит из 20—22%  $P_2O_5$ , 48—54%  $CaO$ , 7—9%  $SiO_2$  и 8—10%  $FeO$ . К этому времени в металле содержится 0,13—0,20%  $P$  и 0,8—1,2%  $C$ . После удаления фосфористого шлака добавляют лом (или периодически железную руду) и затем возобновляют продувку ванны кислородом с измельченной известью, которая продолжается до конца операции. Этот период плавки длится 3—5 мин. Таким образом, общая продолжительность продувки составляет 17—20 мин. Общий расход извести равен 80—120 кг на 1 т стали, из них 60—80 кг расходуют в первом периоде плавки до спуска шлака и 30—40 кг во втором периоде. Расход лома достигает 18—25% от массы металлической части завалки; расход кислорода — около 55—57  $m^3$  на тонну чугуна. При повышенном расходе руды вместо лома, добавляемого для охлаждения металла, расход кислорода снижается. Выход шлака составляет 150—170 кг на одну тонну стали.

В Люксембурге, где был разработан процесс, по этой технологии выплавляют мягкие и средней твердости сорта стали. В случае выплавки стали, предназначенной для глубокой вытяжки, часто осуществляют спуск двух шлаков. Такую технологию со спуском двух шлаков применяют при выплавке стали со средним (0,2%  $C$ ) и высоким содержанием углерода (0,5—0,6%  $C$ ). В этих случаях достигают более глубокой дефосфорации и десульфурации, чем при плавке с одноразовым спуском шлака. При этом снижают содержание фосфора до 0,016—0,017%, серы до 0,015—0,016% и азота до 0,002—0,003% в случае использования технического кислорода чистотой 99,5%  $O_2$ . Как правило, продолжительность плавки при двухразовом скачивании шлака увеличивается при выплавке средне- и высокоуглеродистой стали вследствие необходимости промежуточной повалки конвертера для определения содержания углерода и последующей додувки операции.

В странах Западной Европы, в которых подвергают переделу высокофосфористые чугуны, пользуются процессом ЛД-АЦ. При этой технологии возможно прекращение подачи дутья при желаемой концентрации углерода в металле в случае выплавки среднеуглеродистой стали, так как при этом процессе скорость окисления фосфора всегда больше скорости окисления углерода.

На рис. 59 показано изменение состава металла во

время плавки при продувке металла кислородом с порошкообразной известью. Принципиальная схема установки с диспергаторами для подачи извести под давле-

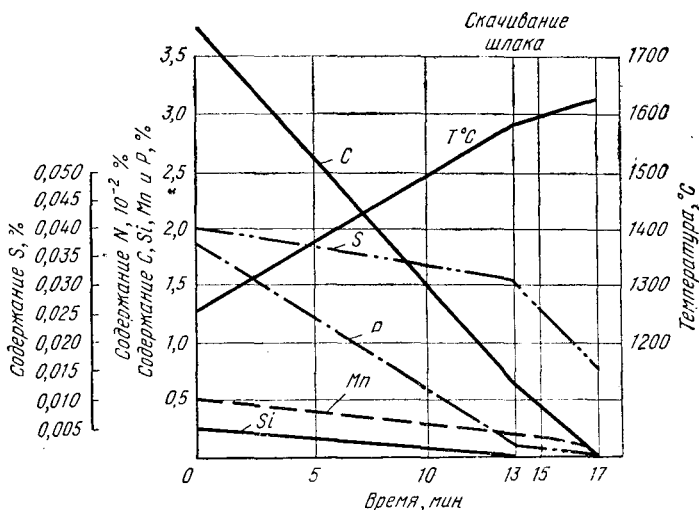


Рис. 59. Изменение состава металла во время продувки кислородом совместно с порошкообразной известью (процесс ЛД — АЦ)

нием для перевода ее во взвешенное состояние для осуществления процесса ОЛП (ЛД-АЦ процесса) показана на рис. 60.

После выпуска плавки конечный шлак оставляют в конвертере для последующей плавки, что обеспечивает снижение расхода извести и кислорода, но осторожная заливка жидкого чугуна на оставшийся шлак удлиняет плавку на 3 мин.

Эта технология была опробована в ФРГ для переработки обычного чугуна с содержанием фосфора 0,18%. Однако больших преимуществ при этом по полноте дефосфорации по сравнению с применением кусковой извести (размер кусков 10—30 мм) не обнаружили. В настоящее время считают целесообразным продувать металл кислородом вместе с порошкообразной известью только при переделе высокофосфористого чугуна. Металлурги занимаются дальнейшим усовершенствованием процесса ЛД-АЦ. Проводят поиски способов повышения дефосфорации и десульфурации путем использования двух продувочных фурм, а также путем наведения

большого количества конечного шлака для снижения в нем остаточных концентраций  $P_2O_5$  до 4,0—4,5%. Под таким шлаком при высокой его основности остается в металле около 0,01% P и 0,015% S.

Кислородно-конвертерный цех в Шертале является крупнейшим в Бельгии. В этом цехе выплавляют сталь

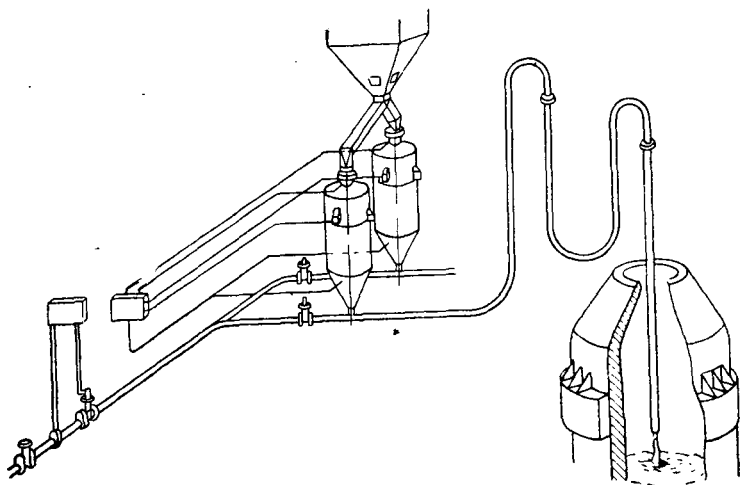


Рис. 60. Принципиальная схема оборудования для процесса ОЛП (ЛД—АЦ)

методом ЛД-АС. Остановимся на некоторых технологических особенностях работы этого цеха. Так как на заводе нет доменных печей, то чугун для конвертеров привозят в ковшах миксерного типа емкостью 350 т с завода в Серене, расположенного на расстоянии 22 км от конвертерного цеха. Снижение температуры чугуна составляет 4—5° С/ч. Вообще считают, что скорость снижения температуры чугуна в ковшах миксерного типа меньше, чем в миксере, и только в результате этого можно увеличить расход лома в конвертере на 4%. Максимально возможное время пребывания чугуна в ковшах миксерного типа, оборудованных футерованными крышками в горловине, составляет 60 ч. Ковш миксерного типа установлен на 16-осной платформе, нагрузка на одну ось составляет 20 т. Это позволяет транспортировать ковши с чугуном по обычным железным магистральным дорогам со скоростью не менее 40 км/ч, т.е. можно перевозить чугун и на расстояния до 200—300 км.



Миксерный ковш футеруют шамотным кирпичом, содержащим 42%  $Al_2O_3$ . После 300 наливов осуществляют горячий ремонт торкретированием, и после этого ковш служит еще 200—300 наливов. Такое торкретирование повторяют 3—4 раза. При восьмикратном ремонте ковша торкретированием и использовании для футеровки высокоглиноземистого кирпича (67%  $Al_2O_3$ ) в периоде между капитальными ремонтами предусматривают довести число наливов до 2800.

Кислород для конвертеров в Шертале чистотой 99,6%  $O_2$  поступает также из Серене по трубам диаметром 300 мм под давлением 30 ат. Стойкость футеровки составляет 250 плавов. В конвертерах перерабатывают чугуны, содержащий 3,9% С; 0,6% Мп; 1,9% Р; 0,4% Si; 0,04% S. При переливе в расходные залибочные ковши, если в чугуне больше, чем 0,04% S, его обязательно подвергают десульфурации. В случае необходимости иметь в готовой стали 0,015—0,020% S чугуны, содержащий даже 0,04% S, также подвергают предварительной десульфурации содой. Сернистый шлак из переливочных ковшей скачивают специальной машиной. Расход соды составляет 500—1000 кг на 125 т чугуна, что обеспечивает степень десульфурации 60%.

Плавку начинают с раскисления оставшегося в конвертере конечного шлака предыдущей плавки гранулированным чугуном (5 т) и коксом (650 кг), после чего заливают 125 т чугуна и тут же загружают совком 30 т лома. Первый период продувки длится 15—18 мин при расходе кислорода, подаваемого трехсоловой фурмой, в количестве 400 м<sup>3</sup>/мин. Через несколько минут после начала продувки начинают подавать порошкообразную известь в количестве 3,6 т на первый период.

По окончании первого периода продувки при содержании в металле 0,5—0,6% С и 0,1—0,2% Р осуществляют спуск фосфористого шлака, в котором содержится примерно 18—22%  $P_2O_5$ , 50% СаО и 8—11%  $Fe_{общ}$ . После спуска фосфористого шлака добавляют 14 т лома и начинают повторную продувку ванны кислородом (с интенсивностью 500 м<sup>3</sup>/мин) вместе с известью в течение 5—8 мин. Готовая сталь содержит 0,05—0,08% С; 0,01—0,02% Р; 0,02% S; 0,002% N. В конечном шлаке содержится 48% СаО, 6—8%  $P_2O_5$ , 25%  $Fe_{общ}$ . Этот шлак оставляют в конвертере для следующей плавки. Общая длительность плавки составляет 50—55 мин, удельный

расход кислорода 57—60 м<sup>3</sup>/т стали. Подача извести в потоке кислорода не вызывает большого абразивного износа наконечника фурмы. Его стойкость достигает 150 плавов. Температуру металла корректируют присадками окислы или мелкого скрапа, а для повышения температуры, если в этом появляется необходимость, применяют силикокальций. Выход годного составляет 87,3%.

Специалисты фирмы, которой принадлежит завод в Шертале, считают, что при переделе фосфористого чугуна производительность конвертера снижается на 20%, а выход годного — на 0,8% по сравнению с теми же показателями при переделе мартеновского чугуна.

### *Процесс Помпе ЛДП (LDP)*

Для передела высокофосфористого чугуна на заводе в Помпе в 20-т конвертере во Франции и Рейнхаузене (ФРГ) применяют кусковую сортированную известь. Плавку проводят с двумя периодами и, следовательно, с двумя шлаками, а также с оставлением конечного шлака в конвертере для следующей плавки. Поэтому в конвертере имеется специальная летка для лучшего отделения металла от шлака при выпуске. Этим процессом можно выплавлять мягкую и средней твердости сталь, т.е. останавливать продувку по достижении заданного содержания углерода.

Проследим за организацией дутьевого и шлакового режима на примере выплавки кипящей стали. На рис. 61 показано изменение содержания примесей и время присадок извести и руды для этой плавки.

В течение первого периода осуществляют глубокую дефосфорацию металла еще задолго до значительного снижения содержания углерода в ванне. На оставшийся шлак после предыдущей плавки сначала загружают немного кусковой извести (размер кусков не более 40 мм в поперечнике), после чего для безопасности медленно в течение 4—5 мин заливают чугун при температуре 1200—1250° С. Продувку начинают при нижнем положении фурмы и большом давлении кислорода. Температура ванны быстро нарастает и для ее регулирования непрерывно по желобу подают железную руду небольшими порциями. На 10-й мин фурму поднимают в верхнее положение для повышения содержания FeO в шлаке, что дает возможность ускорить в нем растворение

известии. С этого же времени начинают подавать по желобу в ванну сортированную известь. Высокая температура ванны и обильное количество  $\text{FeO}$  в шлаке способствуют быстрому растворению извести, и уже на 12-й минуте окисление фосфора достигает большой скорости.

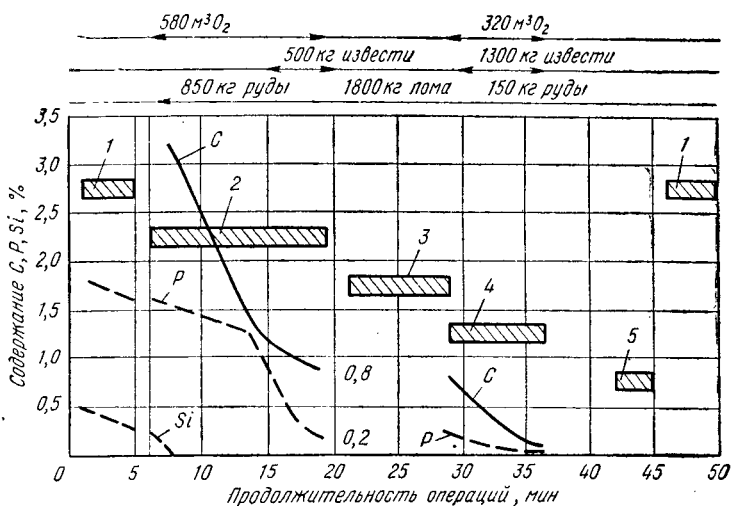


Рис. 61. Технология плавки кипящей стали в кислородном конвертере завода в Помпе:

1 — заливка 18 т чугуна; 2 — первый период продувки; 3 — скачивание шлака и завалка 1,8 т лома; 4 — второй период продувки; 5 — выпуск плавки

С этого момента фурму опускают в первоначальное положение и по желобу добавляют известь, необходимую для второго периода плавки в количестве 500 кг. После израсходования  $580 \text{ м}^3$  кислорода, предназначенных для первого периода плавки, когда температура металла достигает  $1550\text{--}1650^\circ \text{C}$ , продувку прекращают и начинают спускать шлак, который в основном состоит из 23%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 10%  $\text{FeO}$ , 50%  $\text{CaO}$ . Как видно из рис. 61, к этому времени в металле содержится 0,8% C и 0,2% P.

Второй период начинают загрузкой 10—15% лома и наводкой нового шлака. Для этого по желобу подают в конвертер 1300 кг извести и 150 кг руды. Продувку осуществляют при высоком положении фурмы и подают рассчитанное количество кислорода ( $320 \text{ м}^3$ ) под большим давлением. Быстрое повышение содержания  $\text{FeO}$  и

CaO в шлаке обеспечивает глубокую дефосфорацию металла. Вспенивание шлака регулируют опусканием фурмы и этим самым снижают содержание закиси железа в шлаке. Заканчивают плавку, когда в металле содержится менее 0,1% С. В конечном шлаке, оставляемом в конвертере на следующую плавку, содержится 10% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 30% FeO, 50% CaO. Поэтому весь выпущенный из конвертера шлак можно направить на продажу, снизить расход кислорода и себестоимость стали на 4%. Общий расход кислорода достигает 50 м<sup>3</sup>/т стали. Вследствие оставления в конвертере конечного шлака для следующей плавки вынужденно удлиняется время заливки чугуна во избежание выбросов шлака и металла. Однако это время компенсируют сокращением общей длительности плавки в результате быстрого формирования шлака. Таким способом на заводе успешно выплавляют 45% спокойной и 55% кипящей стали в конвертерах емкостью 60 т. Стойкость футеровки конвертера составляет 100—110 плавов, что намного меньше стойкости футеровки при работе ЛД-АЦ процессом. Обычно на плавках на заводе Помпе применяют смешанный охладитель — лом и руду. В первом периоде используют руду, во втором — лом и небольшое количество железной руды. При охлаждении плавки одним ломом расход его достигает 30% и количество кислорода увеличивается до 60—64 м<sup>3</sup>/т стали.

### *Процесс Феникс—Ланцен (Phoenix—Lanze)*

Разновидностью процесса передела высокофосфористого чугуна является также разработанный на заводе фирмы Феникс—Рейнрот в Рурорте (ФРГ) комбинированный способ продувки чугуна воздухом (или обогащенным кислородом воздухом) снизу через керамические фурмы, установленные в днище конвертера, а также техническим кислородом, подаваемым на зеркало металла водоохлаждаемой фурмой.

Продувку чугуна в конвертере проводят в три стадии (рис. 62). В первой стадии продувку осуществляют снизу воздухом или воздухом, обогащенным до 35—40% O<sub>2</sub>, во время которой в конвертер добавляют лом, железную руду или железорудные окатыши, содержащие до 98% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Загруженная в конвертер еще до заливки чугуна известь (8—15%) вследствие железосодержащих добавок и хорошего перемешивания металла со шлаком быстро растворяется в шлаке. Это способствует ускоренному окислению углерода и фосфора. В общем не очень высокая температура плавки в этот период не способствует переходу азота из дутья в металл. К концу первой стадии процесса 50% фосфора успевают окислиться, а углерода к этому времени остается в плавке около 0,3%.

Для второй стадии конвертер устанавливают в горизонтальное положение (рис. 63) и через горловину вводят в рабочее пространство водоохлаждаемую фурму, при помощи которой под большим давлением подают на шлак технический кислород. Вследствие повышения температуры в результате дожигания  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  в конвертере быстро формируются железистоизвестковые шлаки и фосфор интенсивно окисляется до 0,2—0,3%. К этому времени продувку ванны кислородом прекращают, и конвертер снова устанавливают в вертикальное положение, после чего начинают третью стадию процесса, по существу передувку, которая осуществляется под воздействием воздуха (или обогащенного кислородом воздуха), подаваемого снизу через фурмы в днище конвертера. Эта стадия занимает 1—2 мин, но за это время вследствие уже подготовленного высокоосновного шлака и хорошего перемешивания металла со шлаком фосфор успевает окислиться до сотых долей.

В готовом металле содержится 0,03—0,10% С, 0,02—0,04% Р и 0,018—0,022% S. В случае скачивания фосфористого шлака и наведения нового, что выголяют в конце второй стадии процесса при выплавке

стали с повышенным содержанием углерода, можно добиться еще более полной дефосфорации и десульфурации металла. Так, при опытных переделах томасовского чугуна получили сталь хорошего качества с содержанием в разных марках 0,05—0,21% С, 0,28—0,52% Mn, 0,025—0,032% Р; 0,009—0,024% S; 0,003—0,005% N. Как видно, в результате использования технологического кислорода во второй стадии процесса и обогащенного кислородом воздуха на первой и третьей стадиях удается получить содержание азота в томасовской стали не выше, чем в мартеновской.

Общая продолжительность плавки составила 15 мин при расходе кислорода, считая и кислород вдуваемого воздуха, около 70 м<sup>3</sup>/т стали. Однако технического кислорода расходуется мало и поэтому при этом процессе не требуется больших кислородных станций. Фосфористый шлак получается кондиционным и его направляют на продажу.

Процесс Феникс—Ланцен в связи с необходимостью во время операции несколько раз изменять положение конвертера и пользоваться различными видами дутья является сложным и может быть использован при небольших масштабах производства в уже действующем конвертерном цехе.

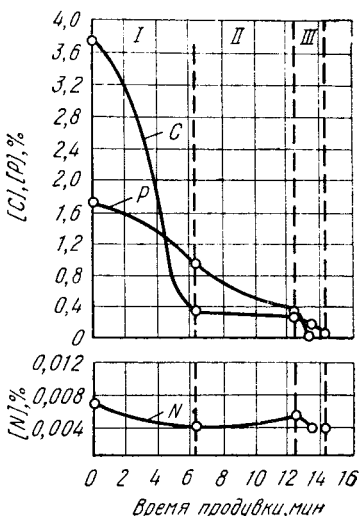


Рис. 62. Изменение состава металла и азота в процессе ФЛ:

I, III — стадии продувки металла в конвертере снизу; II — стадия продувки металла кислородом сверху

## Буфер-шлаковый процесс

На заводе в Хаген-Хаспе (ФРГ) разработан способ продувки фосфористого (можно и мартеновского) чугуна в конвертере сверху, при котором в течение значительной части плавки подаваемый кислород не входит в непосредственный контакт с металлом, а поглощается шлаком. На поверхности контакта шлак—металл кисло-

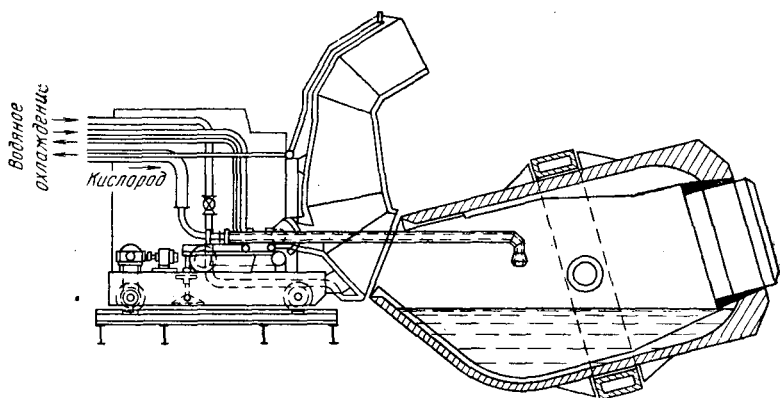


Рис. 63. Продувка томасовского чугуна кислородом при помощи водоохлаждаемой фурмы

род передается металлу, точно так же как в мартеновской печи, в результате чего окисляются примеси ванны.

С самого начала плавки в конвертер на залитый чугун загружают одну треть расчетного количества извести и руды. Начинают продувку металла, которая длится несколько минут при низком расположении наконечника фурмы и повышенном давлении дутья для быстрого разогрева ванны и образования жидкоподвижного шлака, после чего фурму устанавливают в верхнее положение и снижают давление дутья. С этого момента непрерывно в конвертер подают небольшими порциями остаток извести и руды с таким режимом дутья, который исключает контакт струи кислорода с металлом.

Продувку металла через толстый слой шлака осуществляют до момента остановки дутья для спуска фосфористого шлака или до конца операции, если работают без спуска промежуточного шлака. Шлак в этом процессе получается кондиционным по содержанию фосфора; фосфор окисляется с такой же скоростью, как и углерод. После спуска шлака наводят новый шлак известью и рудой и добавляют лом. Начинают повторную продувку, для чего фурму опускают с целью снижения содержания окислов железа в шлаке.

При работе буфер-шлаковым процессом содержание азота в металле незначительно зависит от чистоты технического кислорода в связи с отсутствием непосредственного контакта дутья с металлом. Низкое содержание азота в готовой стали получают даже при использовании кислорода чистотой 95—96%.

Передача кислорода металлу через шлаковый буфер имеет еще одно важное преимущество: ликвидируется местный перегрев ме-

талла в реакционной зоне под факелом и снижается образование пыли из оксидов железа, которое характерно для обычного ЛД процесса. Поэтому в буфер-шлаковом процессе при достаточной толщине шлакового покрова операция протекает почти без выделения бурого дыма. Но по ходу этого процесса часто наблюдают вспенивание шлака и выбросы, что следует учитывать при выборе удельного объема конвертера. Металл, полученный буфер-процессом, по качеству равноценен мартеновскому, однако экономическая целесообразность этого процесса пока еще не определена.

### Калдо процесс

Передел чугуна с продувкой кислородом во вращающемся конвертере разработан проф. Каллингом на заводе Домнарвет в Швеции. Глухонный конвертер, футерованный смолодоломитовыми (рабочий слой) и магнезитовыми (постоянный слой) кирпичами и установленный под углом  $17-20^\circ$  к горизонту (рис. 64), может вращаться вокруг поперечной оси на  $360^\circ$ , а вокруг продольной оси со скоростью до 30 об/мин. Конвертер снаб-

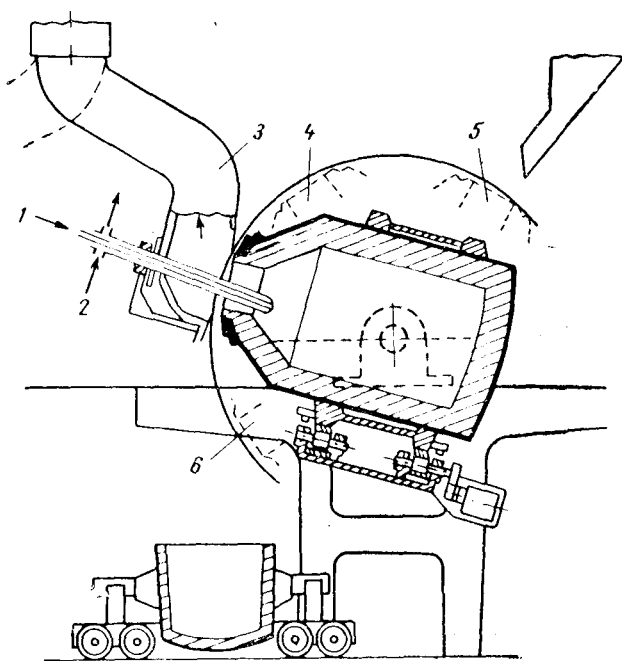


Рис. 64. Схема конвертера Калдо:

1 — подвод кислорода; 2 — подача и отвод воды; 3 — отвод дымовых газов; 4 — заливка чугуна; 5 — загрузка руды и извести; 6 — слив стали

жен водоохлаждаемой фурмой (могут быть и две фурмы) для подачи кислорода под давлением 3—4 ат, установленной под углом  $26^\circ$  к зеркалу ванны.

Фурму можно дополнительно наклонять на  $7\text{--}10^\circ$  от первоначально установленного угла и осуществлять ее колебание для рассредоточения кислородной струи над ванной. Колебания фурмы, а также вращение конвертера во время плавки устраняют местный перегрев ванны в зоне подачи кислорода (что характерно для конвертеров, работающих ЛД процессом).

Эта мера вместе с постоянной мягкой продувкой обеспечивает неглубокое проникновение кислородной струи в ванну и ослабляет образование бурого дыма, уменьшает угар железа и увеличивает выход жидкого металла. В связи с уменьшением образования пыли из окислов железа становится возможным за конвертерами устанавливать более простые газоочистки для отходящих газов, чем газоочистки за конвертерами ЛД. Объем отходящих газов из камина Калдо конвертера в 6—8 раз меньше, чем при ЛД-процессе.

Наклонное положение конвертера обуславливает наличие свода над ванной, что благоприятствует окислению в рабочем пространстве до 90% выделяющейся из ванны  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$ . Это коренным образом изменяет статьи приходной части теплового баланса плавки. Если в конвертере ЛД тепло от окисления примесей чугуна составляет примерно одну треть всего тепла приходной части, то при Калдо процессе эта статья приходной части вдвое увеличивается. Поэтому расход скрапа в шихте достигает 45—48%, что важно при существующей в настоящее время общей тенденции развития сталеплавильного производства путем переплава чугуна и лома в кислородно-конвертерных цехах и постепенного сокращения производства мартеновской стали. Возможность перерабатывать большое количество лома послужила основанием для рекомендации устанавливать Калдо конвертеры там, где имеется избыток дешевого скрапа и ощущается недостаток жидкого чугуна. В качестве охладителей в этом процессе можно также применять железную руду, губчатое железо, твердый чугун и др.

Калдо процессом можно перерабатывать как малофосфористый (обычный передельный чугун), так и высокофосфористый (томасовский) чугун. Однако благоприятные тепловые условия процесса, создающиеся в кон-



вертере в результате дожигания СО до СО<sub>2</sub> и вращения агрегата, обеспечивающего больший контакт металла со шлаком, способствуют быстрому растворению извести и формированию активных железисто-известковых шлаков, а, следовательно, быстрому и на ранней стадии плавки окислению фосфора и десульфурации металла. По этой причине Калдо процесс используют главным образом для передела высокофосфористого чугуна. Заметим, что вращение конвертера дало возможность подавать кислород под небольшим давлением по сравнению с давлением кислорода в ЛД процессе.

При Калдо процессе имеются большие возможности регулировать тепловой, шлаковый и дутьевой режимы плавки изменением расхода и давления подаваемого кислорода и скорости вращения конвертера.

Перечисленные особенности и возможности организации дутьевого и шлакового режимов при кислородно-конвертерной плавке Калдо процессом позволяют сравнительно легко регулировать ход плавки. В то же время тепловой баланс плавки позволяет расходовать много скрапа (или руды), что в сочетании с меньшим угаром железа обуславливает повышение выхода годного до 93%, что является большим преимуществом этого процесса.

В связи с отсутствием выбросов в течение плавки удельный объем конвертера выбирается из расчета 0,50—0,65 м<sup>3</sup>/т.

Особые условия отвода выделяющихся газов вместе с образовавшейся пылью после поворота на 90° способствуют коагуляции и укрупнению частичек пыли до 3—20 мкм. Это в значительной степени облегчает последующую очистку газов. Количество пыли в отходящих газах доходит до 17—20 г/м<sup>3</sup>. Температура газов снижается в водоохлаждаемом камине до 1000° С, а затем до 150° С в камерах с брызгалами. Охлажденный газ подвергают очистке в электроосадителях и электрофильтрах до степени чистоты 99,5%.

Основными недостатками Калдо процесса являются: более продолжительная продувка, чем при ЛД процессе (продувка фосфористого чугуна занимает около 40 мин, а обычного 30 мин); большее общее время на плавку, чем при ЛД процессе; сложность конструкции приводного устройства и низкая стойкость футеровки вследствие сотрясений конвертера при вращении, высокой темпера-

туры в рабочем пространстве, что связано с почти полным дожиганием выделяющейся из ванны CO до CO<sub>2</sub>, и постоянное разъедающее воздействие шлака и механического трения металла об огнеупоры. Несмотря на то что при вращении конвертера футеровка охлаждается металлом, отрывающиеся при вращении капли металла задерживаются на футеровке, окисляются кислородом дутья, и образующиеся окислы металла разрушающе действуют на размягченный поверхностный слой футеровки.

Уменьшение этого недостатка возможно при повышении содержания углерода в рабочем слое футеровки путем добавления в него смоляной связки. Избыточный углерод ограничивает инфильтрацию окислов железа, частично их восстанавливает и в общем замедляет их проникновение в толщу кладки. Так, например, использование обожженного и пропитанного смолой магнезита повысило стойкость рабочего слоя цилиндрической части конвертера, и износ ее теперь составляет 7 мм за плавку; применение плавленного огнеупора еще более снизило износ футеровки — до 3 мм за плавку.

В настоящее время Калдо процессом выплавляют сталь разнообразного сортамента: особо мягкую кипящую сталь для листов, предназначенных для глубокой вытяжки (0,07—0,08% C; 0,25—0,38% Mn; 0,013—0,015% P, 0,012—0,018% S 0,002—0,0035% N), спокойную мягкую сталь, средней твердости сталь и высокоуглеродистую. На некоторых заводах в таких конвертерах выплавляют качественную легированную хромом сталь. Кроме низких концентраций фосфора, серы и азота, в этой стали наблюдают также низкие концентрации водорода — 0,00025 и даже 0,00015%.

В табл. 26 приведены некоторые показатели работы Калдо конвертеров.

### *Роторный процесс*

Схема вращающейся цилиндрической роторной печи показана на рис. 65. Ее устанавливают горизонтально и во время плавки она вращается вокруг продольной оси со скоростью 0,1—4,0 об/мин. Длина таких печей садкой от 60 до 145 т составляет около 15 м, наружный диаметр 3,7—4,6 м. В обоих торцах ротора имеются отверстия диаметром от 0,6 до 1,25 м, предназначенные для загрузки шихтовых материалов, подачи кислорода, выдачи шлака и металла и отвода образующихся во время плавки газов. Шлак выпускают через отверстие, наклоняя ротор, но иногда для спуска шлака выполняют специальное отверстие.

## Некоторые сведения о работе конвертеров Калдо

| Показатели   | Предприятие      |                 |         |
|--|------------------|-----------------|---------|
|  | «Домнар-<br>вет» | «Сере-<br>манж» | «Жарон» |
| Емкость, т . . . . .   | 30               | 131             | 140     |
| Среднее содержание углерода<br>в готовой стали, %            | 0,08             | 0,05            | 0,25    |
| Состав шихты, кг/т стали:                                    |                  |                 |         |
| чугун жидкий . . . . .                                       | 1016             | 670             | 650     |
| скрап . . . . .  | —                | 405             | 430     |
| руда . . . . .   | 170              | 20*             | 8*      |
| известь . . . . .  | 135              | 87              | 40      |
| Максимальный расход $O_2$ ,<br>м <sup>3</sup> /мин . . . . . | 40               | 220             | 340     |
| Удельный расход $O_2$ , м <sup>3</sup> /т стали              | 60               | 62              | 58      |
| Количество окислившегося Fe<br>в шлаке, кг/т . . . . .       | 32               | 25              | 13      |
| Угар Fe, кг/т стали . . . . .                                | 24               | 23              | 36      |
| Продолжительность продувки,<br>мин . . . . .                 | 40               | 41              | 38      |
| Продолжительность плавки,<br>мин . . . . .                   | 72               | 80              | —       |
| Производительность, т/ч . . . . .                            | 25               | 110             | —       |
| Выход годного, % . . . . .                                   | 91,0             | 90,5            | 90,75   |

\* Окатыши.

Крепят корпус ротора в специальной люльке, установленной на горизонтальной поворачивающейся платформе. При такой конструкции ротор может вращаться вокруг продольной оси, поворачиваться

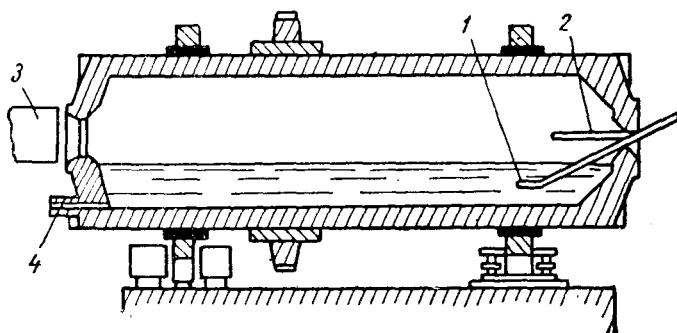


Рис. 65. Роторная печь

1 — подача первичного кислорода; 2 — подача вторичного кислорода;  
3 — отвод дымовых газов; 4 — выпускное отверстие

какой-либо торцевой частью на  $360^\circ$  в горизонтальной плоскости и в вертикальной плоскости на  $180^\circ$ .

Рабочий слой футеровки выполняют из смолодоломитового (магнезитового) кирпича или из смолодоломитовой набивки, а арматурный слой — из магнезитового кирпича. У торцов ротора располагают каретки для раздельной подачи кислорода в ванну и в рабочее пространство, а также устанавливают камин для отвода газов.

Как правило, в роторах перерабатывают высокофосфористый (томасовский) чугун. Технологическая схема этого процесса такова: на оставшийся от предыдущей плавки в роторе шлак загружают железную руду и известь при помощи завалочных машин метательного типа. Заделывают сталевыпускное отверстие, после чего заливают чугун. После этого ротор приводят во вращение и одновременно начинают продувать чугун кислородом.

Кислород подается двумя водоохлаждаемыми фурмами; по одной из них, опущенной на глубину 250 мм, вдувают в ванну первичный кислород чистотой 90—99% под давлением 6 ат для окисления примесей чугуна и улучшения перемешивания металла с шлаком; по другой фурме подают в рабочее пространство над шлаком вторичное дутье — обогащенный кислородом воздух под давлением 3 ат, в котором содержание кислорода изменяют от 30 до 70%. Это дутье предназначено для окисления выделяющейся из ванны CO до CO<sub>2</sub> с целью утилизации тепла в рабочем пространстве ротора. Вместе со вторичным дутьем в последнее время подают измельченную до кусков размером 2 мм железную руду и известь для ускорения шлакообразования. Примерное соотношение первичного и вторичного кислорода раньше составляло 1 : 4. Так, например, при переработке фосфористого чугуна на тонну стали расходовали 15—20 м<sup>3</sup> первичного кислорода и 60—65 м<sup>3</sup> вторичного.

При переделе фосфористого чугуна в готовую сталь продувку ведут до содержания в ванне 0,1—0,2% P (к этому времени в металле еще содержится около 2%), после чего ротор останавливают, дутье прекращают и спускают шлак. Затем добавляют известь и железную руду для наведения второго шлака, вращают ротор и продувают плавку до низкого содержания фосфора и углерода в ванне. При выдаче плавки большую часть вторичного шлака оставляют в роторе с целью ускорения шлакообразования в последующей плавке и для более полного использования окислов фосфора.

В спускаемом промежуточном шлаке содержится 18—20% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, который используют в качестве удобрения. Длительность продувки томасовского чугуна для получения готовой стали составляет около 60 мин при общей длительности плавки, включая время на завалку шихтовых материалов, заливку чугуна, скачивание шлака, отбор проб, около 120 мин.

Если готовят полупродукт, предназначенный в дальнейшем для переработки в мартеновской печи или другом сталеплавильном агрегате, то плавка занимает 60 мин, продувка 30—40 мин. Процесс заканчивают при содержании 1,5—1,8% C и 0,1—0,2% P. Продувку малофосфористого обычного чугуна всегда проводят до получения готовой стали. При этом продолжительность плавки и расход извести уменьшаются.

На рис. 66 показано изменение состава металла при продувке фосфористого чугуна в роторе до готовой стали. Видно, что кремний полностью окисляется на ранней стадии плавки. К моменту, когда

в металле еще содержится около 2% С, концентрация фосфора уже не превышает 0,1—0,15%. Поведение марганца в течение плавки и заметные его остаточные концентрации в расплаве характеризуют высокотемпературный уровень течения процесса в роторе. Такое поведение примесей позволяет выплавлять в роторных печах качественную и высококачественную сталь с содержанием углерода от 0,03 до 0,6% и получать в маркировочном составе 0,012—0,020% S (при содержании в чугунах 0,05—0,06% S), 0,002—0,004% N и 0,015% P (при выплавке кипящей стали) и 0,022% P при выплавке среднеуглеродистой спокойной стали. На основании материального баланса и контроля отходящих газов на содержание в них серы установлено, что в роторе сера частично (до 15% от общего количества удаленной серы) улетучивается в виде газообразного соединения SO<sub>2</sub>. Общая десульфурация достигает 65% при обычном содержании серы 0,05% в чугунах; при более высокой начальной концентрации серы в чугунах степень десульфурации еще более увеличивается.

Конструктивные особенности ротора и подача вторичного дутья в пространство над шлаком обеспечивают почти полное дожигание СО до СО<sub>2</sub>. Получающееся дополнительное тепло от этой реакции равно суммарному количеству тепла реакций окисления элементов шихты. Это добавочное тепло позволяет перерабатывать в роторе до 60% лома или добавлять эквивалентное количество железной руды.

В последнее время при роторном процессе отказываются от полного дожигания СО в рабочем пространстве, и на заводах сократили до минимума подачу вторичного дутья. В отходящих газах допускают 30% СО, тогда как ранее требовали, чтобы содержание СО в отходящих продуктах сгорания составляло не более 6%, т. е. в настоящее время в качестве вторичного дутья используют воздух, а не кислород. Такое решение связано с желанием снизить удельный расход кислорода, избавиться от избыточного ненужного тепла в рабочем пространстве ротора, губительно действующего на стойкость огнеупорной кладки, и желанием использовать отходящие роторные газы в качестве топлива.

Хотя в технологии роторной плавки и предусмотрена операция непосредственного ввода первичного кислорода в ванну, однако в этом агрегате не наблюдают такого сильного перегрева металла в очаге реакций и испарения железа, как при ЛД процессе, так как в роторе постоянно обмениваются объемы металла в высокотемпературной зоне при вращении. Выносимые газами частицы пыли по пути в камин успевают частично осесть и укрупниться в результате слипания при прохождении длинного рабочего пространства. После охлаждения газа до 250°С при пропускании его через циклон и дезинтегратор в них осаждается до 96% пыли. Эту пыль в виде шлама используют вместо концентрата или прокатной окалины в роторной плавке.

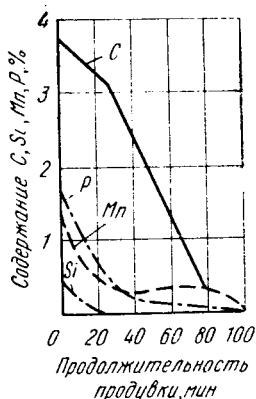


Рис. 66. Изменение состава металла при переделе фосфористого чугуна в роторной печи

Роторный процесс не получил широкого распространения. Примерно в половине эксплуатируемых в настоящее время роторов в Англии и ЮАР перерабатывают фосфористый чугун, а в других — мартемовский чугун.

Известно, что стойкость футеровки 145-т ротора (ЮАР) достигает 500 плавов. По другим данным, стойкость футеровки гораздо меньше. Расход кислорода на тонну стали составляет 42 м<sup>3</sup> (из них 35 м<sup>3</sup> первичного), производительность 80 т/ч; выход годных слитков (без учета ферросплавов) 87,5%.

На основании выполненных сравнительных исследований качества кипящей и спокойной стали, изготовленной в роторе и в мартеновской печи, установлены примерно равные служебные свойства, а также пригодность роторной стали для электросварки.

Был составлен график (рис. 67), на котором показано изменение скоростей окисления углерода и фосфора, наблюдаемых при переделе фосфористого чугуна в различных агрегатах при разных видах дутья. Особенно

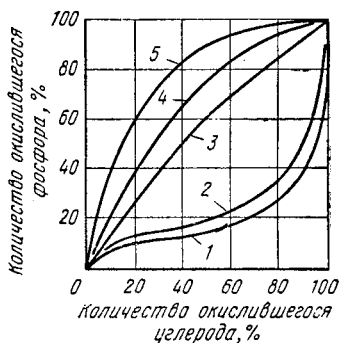


Рис. 67. Сопоставление скоростей окисления углерода и фосфора при различных процессах передела фосфористого чугуна в конвертерах при:

- 1 — продувке через днище воздухом;
- 2 — продувке через днище воздухом, обогащенным кислородом;
- 3 — плавке ЛД-процессом;
- 4 — плавке ЛД — АЦ, ОЛП-процессами;
- 5 — продувке во вращающихся агрегатах

отличаются одна от другой крайние кривые, что обусловлено различными условиями формирования активных известково-железистых шлаков.

При томасовском процессе, когда чугун продувают через днище конвертера воздухом (1) и даже воздухом, обогащенным кислородом (2), скорость окисления фосфора заметно отстает от скорости окисления углерода, что связано с запаздыванием формирования шлака. Лишь в периоде передувки, когда известь растворяется в шлаке, фосфоропоглощительная способность шлака возрастает с большой скоростью. Но к этому времени в металле остается около 2,0% С от начального его содержания в плавке.

Причины торможения кинетики окисления фосфора в этих процессах были отмечены выше. Главные из них — недостаточная температура для расплавления пленки  $(CaO)_2 \cdot SiO_2$ , обволакивающей куски извести, и, следовательно, поздний переход

известии в раствор шлака, а также недостаточное количество кислорода в ванне для начальной реакции окисления фосфора вследствие повышенной активности взаимодействия углерода с растворенным в металле кислородом.

При ЛД процессе (3) в результате быстрого повышения температуры металла и шлака в местах, наиболее приближенных к кислородному факелу, внедряющемся в ванну, скорости окисления углерода и фосфора почти равны. Это связано с перемешиванием металла со шлаком и более ранним переходом известии в шлак.

При продувке фосфористого чугуна кислородом с порошкообразной известью или с классифицированной известью (4) вследствие резкого возрастания контактной поверхности взаимодействия металла со шлаком уже с самого начала процесса создаются благоприятные термодинамические и кинетические условия для окисления фосфора и постепенного ускорения этой реакции по мере увеличения основности шлака.

Наконец, во вращающихся агрегатах (5) создаются те же условия, что и при продувке фосфористого чугуна кислородом с известью (4), но при вращении металл лучше перемешивается со шлаком, что улучшает диффузионные и конвекционные процессы, ускоряющие формирование шлаков с высокой фосфоропоглощительной способностью, и скорость окисления фосфора намного опережает скорость окисления углерода. Поэтому, используя процессы 4 и 5, выплавляют средне- и высокоуглеродистые стали, не прибегая к передувке и последующему науглероживанию металла в ковше.

Выбор того или иного варианта передела высокофосфористого чугуна должен быть сделан на основании всестороннего технико-экономического анализа.

## КОНТРОЛЬ ПЛАВКИ, КАЧЕСТВО СТАЛИ, И ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КИСЛОРОДНО-КОНВЕРТЕРНОГО ПРОЦЕССА

### *Контроль хода конвертерной плавки*

Быстрое течение конвертерной плавки требует от металлургов быстрого контроля температуры и концентрации углерода в металле для правильного определения момента повалки конвертера и получения желаемой температуры стали на выпуске, что важно для повышения качества готовой стали.

Существует несколько способов контроля. Для установления яркостной характеристики пламени при бессемеровском процессе используют фотоэлемент. Профессором Соколовым разработан прибор, который непрерывно следит при помощи фотоэлемента за яркостью пламени. Кривая, записываемая на ленте, указывает на изменение содержания углерода в металле, так как интенсивность излучения пламени зависит от содержания в газах окиси углерода, т. е. от скорости окисления углерода. Этим прибором пользуются для прекращения продувки при низком содержании углерода.

Достаточно хорошие результаты для определения момента повалки конвертера при содержании в металле углерода 0,6—0,7% получают при применении для контроля двух фотоэлементов. Сущность этого метода заключается в измерении разности интенсивности излучения или отношения фототоков двух элементов. Интенсивность излучения в разных областях спектра изменяется не одинаково, и при дифференциальном включении фотоэлементов получают четкие признаки. Полученные результаты уточняют химическим анализом пробы металла, отобранной при повалке конвертера.

Содержание углерода и кремния в пробе быстро определяют способом, разработанным на Енакиевском заводе. Сущность этого способа заключается в измерении термоэлектродвижущей силы, создаваемой в цепи, в которую последовательно включают закаленную пробу металла. Для этого отобранную из конвертера пробу металла ложкой сливают на лопату, получают тонкую скрапину, которую тут же закалывают в холодной воде. Полученную скрапину зачищают на наждачном круге и



вставляют в прибор, снабженный двумя медными контактами. Один из них холодный, а другой автоматически подогревается до температуры, при которой достигается постоянная разность температуры ( $150\text{--}200^\circ\text{C}$ ) горячего спая и комнатной. Показания отсчитываются на отградуированном гальванометре. Установлено, что если содержание кремния в металле не превышает  $0,05\%$ , то при концентрации углерода в металле от  $0,1$  до  $1,0\%$  величина термоэлектродвижущей силы строго соответствует концентрации углерода в пробе. При более высокой концентрации кремния вносят поправку по соответствующей дублированной не закаленной пробе металла. Определение содержания углерода и кремния этим способом занимает около 2 мин.

Время прекращения плавки в конвертере при кислородно-конвертерном процессе можно определять и по расходу пропущенного во время операции кислорода. При стандартных условиях производства заранее определяют расход кислорода на данную плавку. После пропускания определенного количества кислорода интегратор расхода кислорода дает сигнал на повалку конвертера при одновременном автоматическом отключении дутья и подъеме фурмы.

На некоторых заводах температуру металла непосредственно контролируют при помощи оптического пирометра, вмонтированного в водоохлаждаемую трубу, которую вводят в конвертер через горловину и визируют на поверхность ванны. Измерение длится 15 с, после чего трубу с пирометром отводят в сторону. Показания пирометра регистрируются самопишущим прибором и используются для регулирования температурного режима. Иногда таким способом непрерывно измеряют температуру металла. Для защиты от проникновения металла в установку используют отдув аргоном или азотом. Небольшой расход азота не влияет на поглощение металлом этого газа.

В настоящее время непосредственно измеряют температуру металла. После повалки конвертера измеряют температуру металла платина-платинородиевыми, вольфрам-молибденовыми и вольфрам-ренийевыми термопарами погружения. Иногда непрерывно измеряют температуру металла платина-платинородиевыми термопарами, горячий спай которых предохраняют керамическими наконечниками. Термопару в огнеупорной арма-

туре устанавливают в кладку конвертера на высоте, близкой к уровню спокойной ванны, вровень с внутренней поверхностью футеровки или выдвигают наконечник термопары на несколько миллиметров.

Имеются также схемы определения момента окончания продувки по содержанию  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в отходящих конвертерных газах. На основании получаемых данных о количестве выгоревшего углерода в различное время продувочного периода и общего количества выделившихся газов определяют момент повалки конвертера.

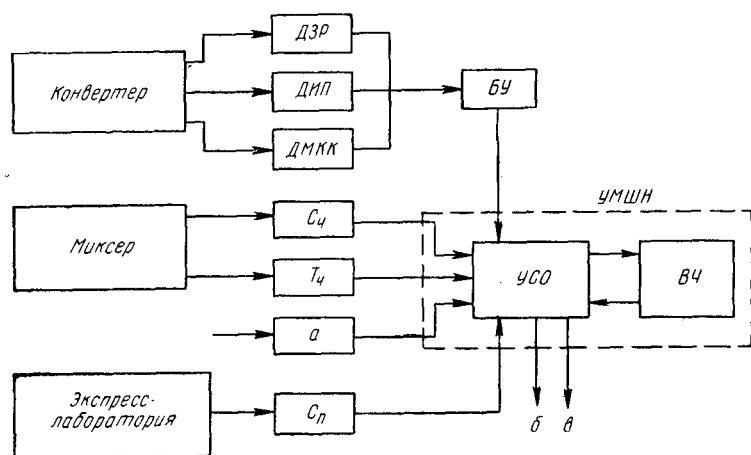


Рис. 68. Принципиальная схема автоматического контроля бессемеровской плавки с применением УМ ШН:

УСО — устройство связи с объектом; ВЧ — вычислительная машина; Сч — датчик массы чугуна; Тч — датчик температуры чугуна; Сп — датчик содержания углерода в конечной пробе; а — ручной ввод данных о химическом составе чугуна; б — сигнал на повалку конвертера; в — выдача рекомендаций по расходу руды; БУ — блок усилителей; ДЗР — датчик зоны реакции; ДИП — датчик излучения полости конвертера; ДМКК — расходомер воздуха

Начинают применять способ одновременного определения температуры металла и концентрации углерода по методу «ликвидус» забрасыванием через горловину конвертера пробниц в виде «бомбы».

В последние годы для управления конвертерной плавкой разрабатывают математические модели процесса с целью создания математических программ (алгоритма) для электронно-вычислительных машин.

На рис. 68 показана принципиальная схема автоматического контроля бессемеровской плавки по алгоритму

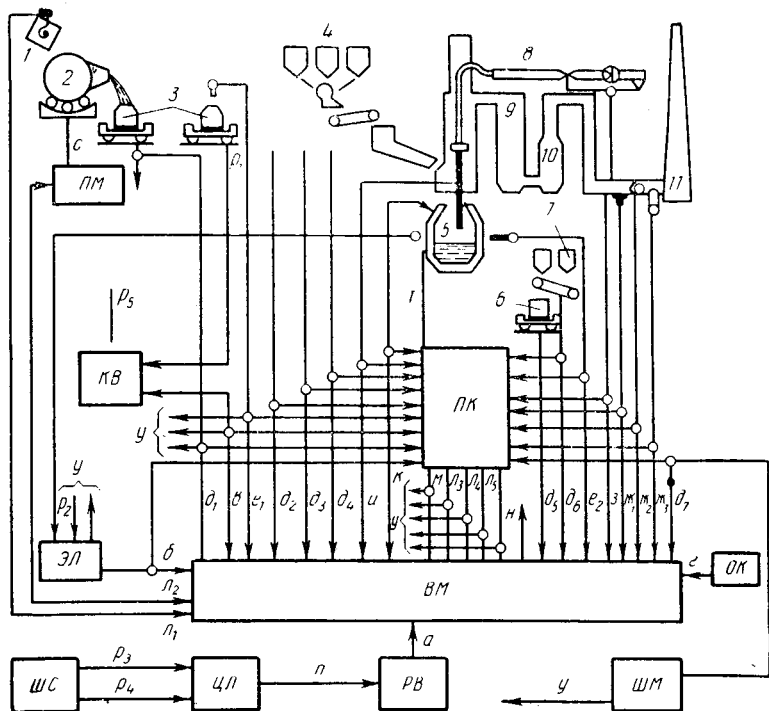


Рис. 69. Структурная схема автоматического управления конвертер-ной плавкой:

1 — заливной ковш; 2 — миксер; 3 — чугуновозный ковш; 4 — бункера с сыпучими материалами; 5 — конвертер; 6 — сталеразливочный ковш; 7 — бункера легирующих и раскислителей; 8 — кислородопровод; 9 — котел-утилизатор; 10 — газоочистка; 11 — дымовая труба; а — информация, вводимая в вычислительную машину ВМ вручную (номер плавки, марка стали, требуемая масса стали, состав руды, состав извести и скрапа, содержание  $Fe_{общ}$  в шлаке); б — информация из квантометрической КВ (анализ чугуна и стали после раскисления); в — информация, поступающая из помещения общецехового контроля ОК (чистота кислорода);  $\delta_1 - \delta_7$  — информация о массе составляющих ( $\delta_1$  — чугун;  $\delta_2$  — руда;  $\delta_3$  — боксит;  $\delta_4$  — известь;  $\delta_5$  — сталь;  $\delta_6$  — раскислители и легирующие;  $\delta_7$  — скрап);  $e_1$  — температура чугуна;  $e_2$  — температура стали;  $ж_1$  — состав дымовых газов;  $ж_2$  — количество дымовых газов;  $ж_3$  — температура дымовых газов; з — давление и расход кислорода; и — положение фурмы; к — излучение пламени над горловиной конвертера;  $л_1 - л_5$  — рекомендации ВМ в пост управления конвертером ПК и пост управления миксером ПМ о требуемом на плавку количестве:  $л_1$  — чугуна,  $л_2$  — руды,  $л_3$  — извести,  $л_4$  — раскислителей и легирующих; м — рекомендации о количестве кислорода на плавку; н — сведения о текущей концентрации углерода в ванне; п — данные, поступающие к устройству ручного ввода РВ из центральной заводской лаборатории ЦЛ (состав руды, состав извести, состав шлака);  $p_1 - p_5$  — данные о химическом составе проб ( $p_1$  — чугуна,  $p_2$  — стали,  $p_3$  — руды,  $p_4$  — извести,  $p_5$  — стали после раскисления); с — положение миксера; т — положение конвертера; у — передача информации остальным конвертерам; ШМ — шихтовый двор магнитных материалов; ШС — шихтовый двор сыпучих материалов

с применением управляющей машины широкого назначения (УМШН), разработанной в Институте кибернетики АН УССР. Машину обслуживают два радиационных датчика, расходомер дутья, тензометрический датчик количества чугуна, термоэлектрический прибор содержания углерода в конечной пробе металла. Данные о температуре и составе чугуна задают в систему вручную.

Для контроля кислородно-конвертерных плавков в СССР применяют статические системы автоматического управления, разработанные в ЦПКБ и ЦНИИЧМ. В схемах предусмотрены также и другие методы остановки продувки на заданном содержании углерода: контроль излучения пламени, контроль количества и состава отходящих газов. Для измерения излучения пламени включен датчик излучения, разработанный во ВНИИАчермете. Расчет текущего содержания углерода по количеству  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в отходящих газах (определяют оптико-акустическими анализаторами) выполняется аналоговым вычислительным устройством «углерод К», разработанным в Киевском институте автоматки.

Расчеты по основному алгоритму выполняются на вычислительной машине УМШН по основным данным, которые поступают в машину от датчиков через систему сбора и преобразования информации, часть из которой вводят в машину вручную клавишным устройством.

На рис. 69 показана схема системы автоматического контроля и управления конвертерным процессом. В машину поступает следующая информация: количество чугуна (от электронных тензометрических весов), стального лома (вручную клавишным устройством), сыпучих материалов (автоматически); температура чугуна и готовой стали (по данным вакуумного квантометра); состав руды и извести (вводят вручную); степень чистоты кислорода (автоматически); расход и суммарное количество кислорода (определяется расходомером и интегратором автоматически); давление кислорода; положение кислородной фурмы; экспресс-анализ стали (по данным вакуумных квантометров, карбометра или стилоскопа передают клавишным устройством). Температуру стали измеряют термопарой погружения по окончании продувки и результат вводят в машину. Автома-

тически записывается момент начала продувки и момент слива металла из конвертера.

На рис. 70 показана принципиальная схема системы динамического управления кислородно-конвертерным процессом. Это — система статического управления по

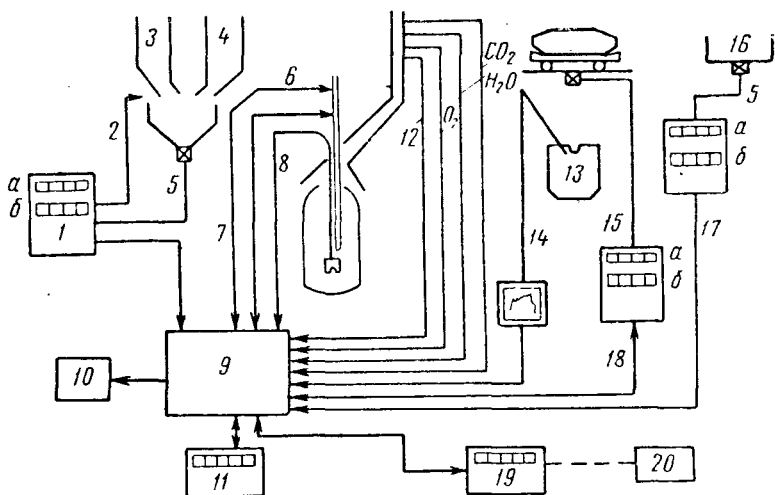


Рис. 70. Принципиальная схема управления кислородно-конвертерной плавкой:

1 — управление взвешиванием флюсов; 2 — команда весовому бункеру; 3, 4 — сыпучие материалы; 5 — весы; 6 — управление расходом кислорода; 7 — управление фурмой; 8 — температура ванны; 9 — вычислительный комплекс Р-50; 10 — пищащая машинка; 11 — пост управления; 12 — количество отходящих газов; 13 — жидкий чугун; 14 — температура чугуна; 15 — масса чугуна; 16 — масса лома; 17 — управление взвешиванием лома; 18 — управление взвешиванием чугуна; 19 — химический анализ; 20 — спектрометр; а — фактическая масса плавки; б — заданная масса плавки

алгоритму математической модели процесса, как описано выше, но включает и схему обратной связи. Динамическое управление применяют в последние минуты продувки для определения необходимых корректировок по данным текущих параметров процесса с целью получения стали заданного состава и необходимой температуры.

Существует и ряд других схем автоматического управления кислородно-конвертерной плавкой. Автоматическое управление плавкой дает возможность более точно завершать операции, повышать производительность конвертера и улучшать технико-экономические показатели производства.

## Особенности раскисления конвертерной стали

В большинстве случаев металл из кислородных конвертеров выпускают через специальную летку, что почти исключает перемешивание металла со шлаком и восстановление фосфора из шлака в металл при добавке раскислителей. Это также исключает закипание металла в ковше и выбросы шлака. Выпуск металла через летку способствует снижению угара раскислителей.

Как правило, кипящую сталь раскисляют при выпуске из конвертера, задавая расчетное количество ферромарганца в кусках размером менее 100 мм в поперечнике на струю. Расход ферромарганца небольшой, так как при кислородно-конвертерных процессах всегда наблюдают восстановление марганца из шлака в металл.

Порядок раскисления спокойной стали зависит от содержания углерода в готовой стали. Например, высокоуглеродистую рельсовую сталь (0,65—0,73% С, 0,6—1,0% Mn, 0,27—0,30% Si) раскисляют так: продувку останавливают при содержании в металле 0,57—0,63% С; все необходимые раскислители добавляют в ковш в твердом виде: последовательно ферромарганец, ферросилиций и алюминий. В случае передувки плавки в ковш вместе с раскислителями забрасывают в бумажных пакетах высушенный термоантрацит.

Раскисление и легирование низколегированной и легированной стали осуществляют после обязательного предварительного спуска шлака. Раскисление низколегированной стали марки 25Г2С (0,20—0,29% С, 1,2—1,6% Mn, 0,6—0,9% Si, менее 0,05% S и менее 0,05% P) осуществляют следующим образом. Продувку останавливают при содержании в металле 0,1—0,12% С, затем из конвертера через горловину сливают не менее  $\frac{2}{3}$  имеющегося шлака, после чего при выпуске плавки через летку в ковш на струю забрасывают ферромарганец и 75%-ный ферросилиций. Если используют 45%-ный ферросилиций, то треть его может быть загружена заранее на дно ковша до выпуска стали. После ферросилиция забрасывают алюминий в кусках размером около 50 мм из расчета 500 г/т стали. Загрузку всех ферросплавов заканчивают к моменту наполнения ковша металлом на  $\frac{1}{2}$  его высоты, т. е. до появления шлака.

Для раскисления и легирования стали 10ХСНД (СХЛ-4) необходимые 0,70% никеля и 0,55% меди за-

грузают в конвертер еще до заливки чугуна. При этом учитывают массу металлической завалки и содержание указанных элементов в стальном ломе. Продувку заканчивают при содержании в металле 0,07—0,08% С. Низкоуглеродистый феррохром (0,05% С, 71% Cr) загружают в конвертер после спуска не менее  $\frac{2}{3}$  имеющегося в конвертере шлака для снижения угара хрома и раскислителей, а также уменьшения восстановления фосфора из шлака в металл. После добавки хрома конвертер покачивают в течение 3—4 мин для усреднения состава расплава.

Во время выпуска металла через летку конвертера на струю добавляют 75%-ный ферросилиций (часть его заранее загружают на дно разогретого ковша), металлический марганец, алюминий и ферротитан. Целесообразно пользоваться экзотермическими ферросплавами или офлюсованными экзотермическими ферросплавами при выплавке легированной стали, что сокращает продолжительность плавки. Это очень важно, так как при выплавке высокоуглеродистой, низко- и среднелегированной стали увеличивается продолжительность плавки из-за раскисления. Еще лучше пользоваться жидкими ферросплавами, которые сливают на струю металла при выпуске из конвертера.

Полуспокойную сталь раскисляют в ковше ферромарганцем и 45%-ным ферросилицием из расчета получения после угара в расплаве 0,07—0,10% Si. Для окончательного регулирования степени раскисленности стали в изложницы или в центровую при сифонном способе разливки добавляют гранулированный алюминий из расчета 30—100 г/т стали.

Вследствие большой производительности конвертеров необходимо заботиться о том, чтобы разливка стали и вывоз слитков с изложницами из цеха осуществлялись как можно быстрее. Поэтому конвертерную сталь разливают только в большие слитки. При разливке кипящей стали, особенно при скоростной разливке, это обуславливает слабое кипение стали в изложницах, что связано с малой степенью окисленности металла, с повышенным содержанием марганца и большой высотой слитка. Для возбуждения кипения металла в изложницах используют интенсификаторы, состоящие из окалины и соды, или обдувают струю металла во время разливки кислородом. Иногда переходят на производство химически закупоренной или полуспокойной стали.

Удачный опыт работы Ново-Липецкого и Донецкого заводов по эксплуатации установок непрерывной разливки стали и освоению методики разливки плавка — на плавку подтверждает возможность разливки на УНРС металла из ковшей емкостью 170—250 т. Появилась возможность использовать схему конвертер — УНРС, что особенно важно в современных условиях, когда стандартизацией получаемых на УНРС профилей можно будет значительно увеличить производительность этих установок, связывая работу УНРС с обжатием заготовок — слябов на редуцирующем стане. На зарубежных заводах также имеется опыт работы кислородно-конвертерных цехов в комплексе с установкой непрерывной разливки металла.

Марганец при кислородно-конвертерном процессе к концу плавки восстанавливается из шлака в металл. Это также подтверждает невысокий уровень окисленности ванны в конвертере. Даже если допустить, что в металле содержится небольшое количество  $MnO$ , то при раскислении стали кремнием эти включения образуют с двуокисью кремния легкоплавкое соединение  $2MnO \cdot SiO_2$ , которое сравнительно легко удаляется в шлак. Поэтому сталь кислородно-конвертерной плавки по сравнению с мартеновской при использовании шихты с одинаковым содержанием марганца имеет несомненные преимущества.

Удаление серы в обоих агрегатах определяется возможно меньшим содержанием  $FeO$  и  $SiO_2$ , высокой концентрацией активной  $CaO$  в шлаке и высокой температурой. Часть серы (6—10% от общего количества удаленной во время плавки) уходит с газами. В подфакельной кислородной зоне в конвертере быстро формируются высокоосновные жидкоподвижные шлаки, способствующие удалению серы, и в готовой стали содержание серы не выше, чем в мартеновской стали.

Известно, что в готовой конвертерной стали содержание азота в зависимости от чистоты кислорода и длительности слива металла (не менее 3 мин, для садки 130 т) составляет 0,003—0,005% по сравнению с 0,0040—0,0075% азота в мартеновской стали. Имеются также данные, что в конвертерной стали содержится меньше водорода, чем в мартеновской.

Таким образом, сопоставление условий выплавки мартеновской и конвертерной стали вплоть до момента рас-



кисления металла и выдачи из агрегатов указывает на необоснованность опасений за качество конвертерной стали.

В специально проведенных сравнительных исследованиях качества кислородно-конвертерной и мартеновской углеродистой стали было установлено, что по механическим свойствам при комнатной ( $+20^{\circ}\text{C}$ ) и при минусовой ( $-40^{\circ}\text{C}$ ) температурах по всем свойствам конвертерная сталь не уступает мартеновской, а в ряде случаев ее превосходит.

Конвертерная сталь отличается малой загрязненностью неметаллическими включениями, удовлетворительной сопротивляемостью хрупкому разрушению при статическом растяжении образцов с концентраторами напряжений при минусовых температурах, низкой склонностью к закалке в околошовной зоне и низкой склонностью к образованию горячих трещин. В результате разностороннего исследования хромоникелекремнемарганцевомедистая сталь 10ХСНД (СХЛ-4), выплавляемая в кислородных конвертерах, была рекомендована для использования в судостроении. По склонности к старению, по технологичности, по свариваемости, по равнопрочности сварных соединений и значениям критических температур хрупкости эта сталь не уступает такой же мартеновской стали.

Низколегированная конвертерная сталь 35ГС не уступает по качеству такой же марке мартеновской стали и сохраняет высокую ударную вязкость при минусовых температурах. Порог хладноломкости ее колеблется от  $-40$  до  $-60^{\circ}\text{C}$  для стали, полученной тем и другим процессами выплавки.

В конвертере получена высокого качества углеродистая сталь марок 10 и 20 для трубной заготовки. Прокатка заготовок и прокатка гильз из этой стали на автоматическом стане осуществляются так же легко, как и из мартеновской стали. Выход годных труб первого сорта составлял 98%. Механические свойства удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям с большим превышением установленных показателей. Не обнаружено также различий в свойствах полуспокойной кислородно-конвертерной и мартеновской стали.

Организация правильного раскисления и легирования стали в ковше, достаточное количество тепла для полного и быстрого расплавления добавляемых в ковш

ферросплавов и интенсивное перемешивание металла в ковше, вызываемое падающей с большой высоты струей металла, обеспечивают ускорение реакций и отвод образующихся продуктов, их коагуляцию, коалесценцию и перенос к границе со шлаком, где они ассимилируются. Эти технологические факторы также способствуют повышению качества стали. В настоящее время в кислородных конвертерах успешно выплавляют углеродистую сталь, конструкционную арматурную для периодического профиля, метизную, рельсовую, трубную, полуспокойную средней твердости, сталь 08кп для глубокой вытяжки и др.; низколегированную сталь марок 10ХСНД (СХЛ-4), 10ХГ2С, 09Г2Т и др. Сортамент низколегированных марок стали, безусловно, будет расширен при внедрении в промышленное использование способов раскисления жидкими ферросплавами, экзотермическими ферросплавами, а также офлюсованным экзотермическими ферросплавными брикетами.

#### *Основные технико-экономические показатели кислородно-конвертерного процесса*

Лучшие технико-экономические показатели производства всегда в том цехе, где достигнуты большая производительность конвертеров, большая стойкость футеровки, меньший расход чугуна на тонну годной стали (чугун дороже скрапа), меньший расход огнеупоров, больше выход годных слитков, выше производительность труда и ниже себестоимость стали.

Продолжительность конвертерной плавки складывается из продувочного времени и длительности вспомогательных операций. С увеличением интенсивности продувки (количества кислорода, подаваемого в конвертер на тонну металлической садки в минуту) уменьшается длительность продувочного времени. Но, вероятно, имеется оптимальный предел интенсивности продувки для данной садки и формы конвертера при известном соотношении расхода чугуна и лома на плавку.

Выход годных слитков зависит от выхода жидкой стали. Чем больше примесей в чугуне и больше расход чугуна на плавку, тем меньше выход жидкого. С увеличением расхода лома на плавку выход жидкого будет увеличиваться. Часть металла теряется с выбросами, при разливке в виде скардовины в ковше, скрапа, недоливков и литников (при сифонной разливке). При исполь-

зовании в процессе плавки железной руды и окалины часть железа восстанавливается в металл ( $\sim 50\%$  от содержащегося железа в руде и окалине).

Выход годного определяют делением массы полученных годных слитков на количество израсходованного на плавку чугуна, лома, раскислителей и  $50\%$  железа руды и окалины. Например, в конвертер садкой 100 т при выплавке кипящей стали было загружено 82 т чугуна, 28 т лома и израсходовано на шлакообразование 4 т железной руды, содержащей  $60\%$  железа, и для раскисления введено в ковш 600 кг ферромарганца. Количество металлической части шихты с учетом  $50\%$  имеющегося железа в руде составляет  $82+28+0,6+4\cdot 0,6\cdot 0,5=111,8$  т. Масса годных слитков равна 100 т. Следовательно, выход годных слитков составит  $(100:111,8)\cdot 100=89,4\%$ , а расход металлической шихты на изготовление одной тонны годных слитков  $111,8:100=1,118$  т. Из приведенного примера следует, что если в шихте будет больше чугуна и меньше скрапа, то даже при условии, что все потери (скардовина в ковше, недоливки, выбросы) останутся на том же уровне, выход годных слитков будет меньше 100 т, так как из большего количества чугуна выгорит больше примесей. В этом случае выход годных слитков снизится, а расход шихты на тонну годного увеличится.

Поэтому основным направлением развития кислородно-конвертерного процесса является увеличение доли скрапа в шихте.

Разрабатывают новую технологию плавки с использованием значительного количества лома. На некоторых заводах предварительно подогревают лом в самом конвертере, используя для этого жидкое или газообразное топливо, а также твердое топливо (кокс, карбид кремния, карбид кальция). Проведены опыты кислородно-конвертерного передела с расходом  $50\%$  твердого мартеновского чугуна или  $32\%$  лома в шихте при предварительном его подогреве жидким топливом в конвертере. На опытных плавках в конвертере садкой 200 т с расходом  $4,5\%$  карбида кальция (от массы металлической шихты) удалось переплавлять  $51\%$  лома в шихте. Но при исследовании предварительного подогрева лома в конвертере выяснили, что капитальные затраты увеличиваются на  $15\%$ , а производительность труда снижается на  $5\%$ , т. е. способ нерентабелен.

Важным показателем является себестоимость тонны стали, которая складывается из затрат на металлическую часть шихты (чугун, скрап, раскислители и легирующие добавки); руду, известь, известняк, окалину и др. на огнеупоры, расходуемые на футеровку конвертера, на ее ремонт, на ковши, стопоры, разливочные устройства, печи для расплавления ферросплавов и др.; кислород, пар, воду, сжатый воздух, электроэнергию; затрат на текущие ремонты конвертеров и оборудования; сменного оборудования (изложницы, поддоны, мульды, лотки, шлаковые чаши); оплату услуг вспомогательных цехов и за передвижение грузов; вспомогательные материалы; заработную плату производственным рабочим и служащим цеха и начисления на зарплату; отчисления на амортизацию агрегатов и оборудования, имеющегося в цехе; общезаводские расходы, приходящиеся на долю конвертерного цеха.

Сумма перечисленных затрат в течение месяца, деленная на количество полученных годных слитков, и составляет себестоимость одной тонны годных слитков. Снижение себестоимости является важнейшей задачей. Оно может быть достигнуто в результате уменьшения затрат по всем перечисленным статьям. Однако если внимательно рассмотреть калькуляцию себестоимости стали, то легко заметить, что наибольшей статьёй расхода в общей сумме себестоимости тонны годной стали является статья расхода металлической шихты и главным образом стоимость чугуна. Поэтому одной из важнейших задач и является повышение доли скрапа в шихте и уменьшение расхода чугуна.

Увеличение стойкости футеровки конвертеров является резервом снижения затрат по статье расходов на текущий ремонт. Повышение производительности конвертеров также влияет на снижение себестоимости, так как в этом случае снижаются так называемые постоянные расходы (на амортизацию, на ремонт оборудования, цеховые и общезаводские расходы), которые в цехе отчисляются независимо от того, сколько стали выплавлено в данном конвертере.

Основными показателями работы конвертера являются его годовая, суточная и часовая производительности.

С увеличением массы плавки увеличивается часовая производительность конвертера.

Расходы на кислород уменьшаются в случае ведения плавки с применением для охлаждения скрапа, что связано с разбавлением расплава и общим уменьшением количества примесей в нем. При использовании руды в качестве охладителя часть необходимого кислорода на плавку вносится рудой.

В стоимость передела входят все необходимые затраты на передел металлической шихты в сталь. На основании специально проведенного исследования по определению стоимости передела в кислородных конвертерах (затраты на технологическое топливо, энергетические затраты, затраты на основную и дополнительную зарплату, сменное оборудование, текущий ремонт и содержание основных средств, транспорт, амортизацию основных средств, прочие расходы цеха и на общезаводские расходы) установлено, что расходы по переделу составляют 5,09 руб/т, что на 25% ниже, чем в современном мартеновском цехе.

Ниже приведены технико-экономические показатели работы современных кислородно-конвертерных цехов при продувке сверху чугунов различного состава.

#### Продувка мартеновского чугуна

|  |         |
|--|---------|
| Емкость конвертеров, т . . . . .                       | 100—300 |
| Продолжительность продувки, мин . . . . .              | 15—18   |
| Продолжительность цикла плавки, мин . . . . .          | 30—50   |
| Годовая производительность цеха, млн. т слитков:       |         |
| три конвертера по 100 т . . . . .                      | 2,5—3,0 |
| два конвертера по 250 т . . . . .                      | 2,5—3,0 |
| Выход годного, % . . . . .                             | 89—92   |
| Расход извести, % . . . . .                            | 6—10    |
| Расход лома, % . . . . .                               | 18—27   |
| Расход кислорода, м <sup>3</sup> /т стали . . . . .    | 50—56   |
| Расход огнеупоров на футеровку конвертеров, кг/т стали | 2,0—4,0 |
| Стойкость футеровки, число плавов . . . . .            | 400—800 |
| Расходы по переделу, руб/т . . . . .                   | 5—8     |

#### Продувка фосфористого чугуна

|   |         |
|---|---------|
| Емкость конвертеров, т . . . . .                    | 20—180  |
| Продолжительность продувки, мин . . . . .           | 18—28   |
| Продолжительность цикла плавки, мин . . . . .       | 50—65   |
| Выход годного, % . . . . .                          | 87—89   |
| Расход извести, % . . . . .                         | 10—16   |
| Расход лома, % . . . . .                            | 20—35   |
| Расход кислорода, м <sup>3</sup> /т стали . . . . . | 60—63   |
| Стойкость футеровки, число плавов . . . . .         | 120—450 |

На строительство кислородно-конвертерного цеха капитальные затраты меньше на 17—20%, чем на строительство мартеновского цеха, производительность труда в кислородно-конвертерном цехе выше на 27% и себестоимость стали ниже на 2%, чем в мартеновском цехе. Работа кислородных конвертеров отличается высокой годовой производительностью.

Таким образом, производство стали кислородно-конвертерным способом характеризуется меньшими удельными капитальными затратами, меньшими затратами по переделу, высокой производительностью агрегатов и более высокой производительностью труда по сравнению с мартеновским производством стали. Высокие технико-экономические показатели в сочетании с большими возможностями механизации и автоматизации обусловили развитие кислородно-конвертерного процесса производства стали.



## ГЛАВА XI

### КИСЛОРОДНО-КОНВЕРТЕРНЫЙ ЦЕХ И ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В НЕМ

#### *Устройство кислородно-конвертерных цехов*

Годовая производительность современного кислородно-конвертерного цеха с конвертерами большой садки достигает 2,5—6,0 млн. т стали. Для обеспечения выпуска такого большого количества металла необходимы рациональная планировка цеха, правильная организация грузопотоков во всех его отделениях, строгое рассредоточение и выполнение производственных операций в каждом отделении цеха на отведенной площади, хорошо слаженный коллектив рабочих и инженерно-технического персонала, обеспечивающий четкое выполнение технологических инструкций и соблюдение правил охраны труда и безопасной работы на каждом рабочем месте в каждом отделении цеха.

К основным грузовым потокам в кислородно-конвертерном цехе относятся: подача жидкого чугуна, холодных шихтовых материалов, жидкого металла, изложниц

огнеупоров, уборка слитков, шлака, боя огнеупоров и мусора. Эти главные грузовые потоки не должны по возможности пересекаться один с другим. Для бесперебойной работы главные грузопотоки необходимо обеспечивать отдельными, выполняющими только определенные операции, погрузочно-разгрузочными устройствами. Мостовые краны следует использовать только для подъема и поперечных перемещений грузов. Для перемещений грузов вдоль цеха должны быть использованы средства железнодорожного, автомобильного и монорельсового транспорта.

Характерной особенностью кислородно-конвертерного процесса является частота выпуска плавок, что связано с очень небольшой продолжительностью цикла плавки (30—40 мин). При одновременной работе двух конвертеров из трех установленных в цехе необходимо обеспечивать их полную независимость одного от другого.

Каждый вид материалов должен продвигаться и загружаться в конвертер определенными механизмами с такой скоростью, чтобы продолжительность завалки твердых материалов и заливка жидкого чугуна составляли 10—15% времени всей плавки.

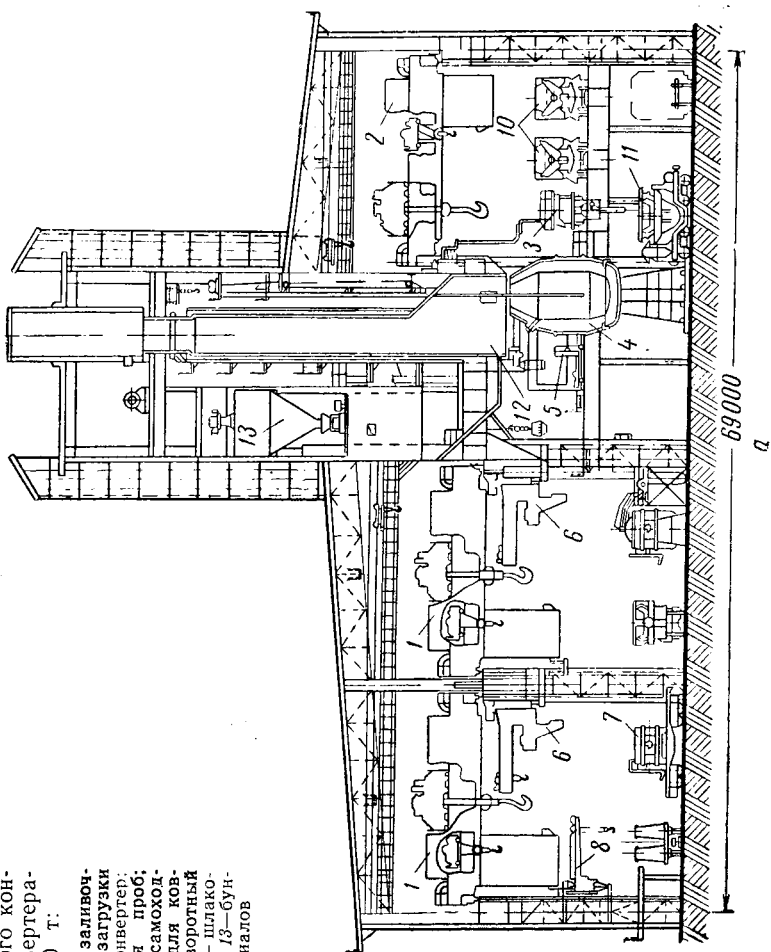
В кислородно-конвертерных цехах готовую сталь разливают сверху или сифоном в слитки различной массы в зависимости от потребностей обжимных станов. Получило распространение сочетание работы конвертеров с установками непрерывной разливки стали, что позволяет облегчить трудоемкую работу по разливке стали, механизировать и автоматизировать все операции по ее производству и разливке.

В типовых конвертерных цехах, разработанных в Гипрометзе, с тремя конвертерами садкой 100—130 т и 250 т рассчитанных на годовую производительность более 2,5—3,0 млн. т и 6,0 млн. т слитков в год (рис. 71), предусмотрены следующие отделения: конвертерное с тремя конвертерами, два разливочных, миксерное (два миксера по 1300 т), отделение шихтовых магнитных материалов, отделение шихтовых сыпучих материалов (или общезаводской склад сыпучих материалов), отделение гидравлической очистки изложниц, душ для охлаждения изложниц, отделение для смазки изложниц, двор подготовки составов, стрипперное отделение.

Конвертерное отделение размещают в закрытом здании, состоящем из четырех пролетов: загрузочного, кон-

Рис. 71а. Разрез типового конвертерного цеха с конвертерами садкой 100—130 т.

1 — разливочный кран; 2 — заливочный кран; 3 — тележка для загрузки лома в конвертер; 4 — конвертер; 5 — площадка для взятия проб; 6 — консольный кран; 7 — самоходная сталевазная тележка для ковша; 8 — 3-т консольно-поворотный кран; 10 — чугуновоз; 11 — шлаковоз; 12 — котел-утилизатор; 13 — бункера для сыпучих материалов





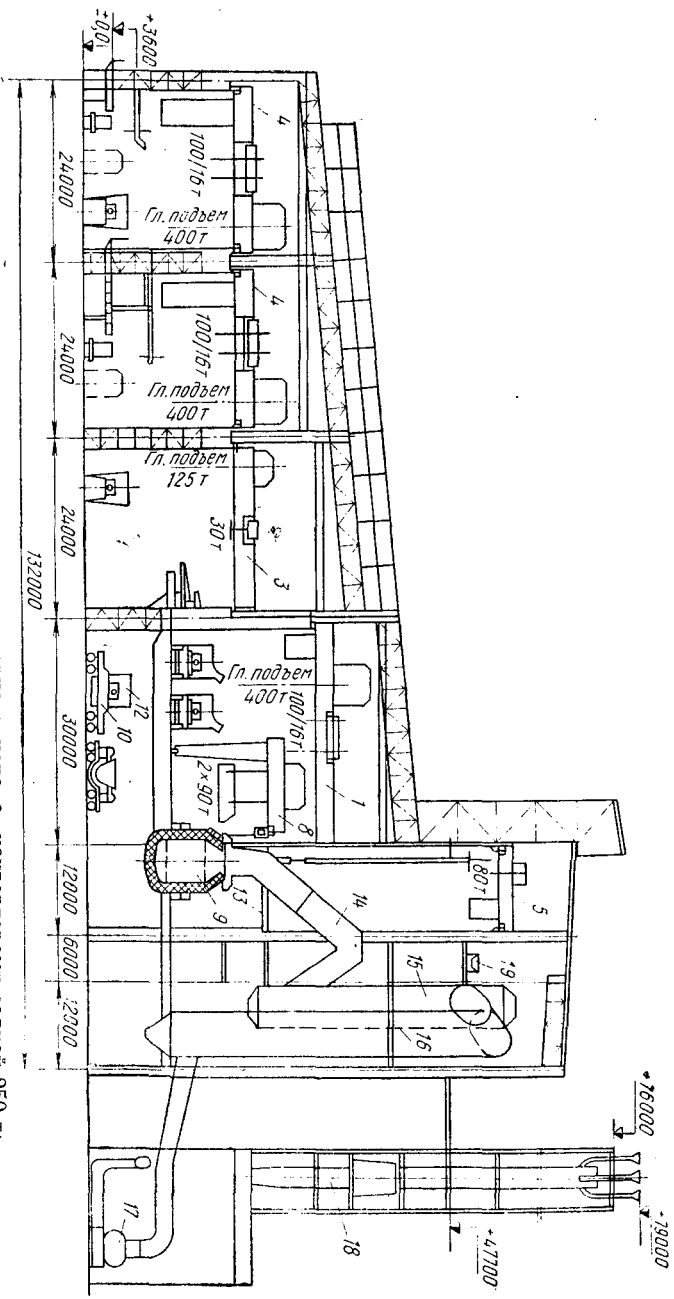


Рис. 71 б. Разрез типового кислородно-конвертерного цеха с конвертерами садкой 250 т.

- 1 — заливочный кран; 2, 3 — уборочные краны; 4 — разливочные краны; 5 — кран для перемещения фурмы; 8 — кран для загрузки шихты в конвертер; 9 — конвертеры; 10 — самоходная сталевазная тележка; 12 — сталевазливочный ковш; 13 — мост для перемещения кессона; 14 — козел — охладитель газов; 15 — грубая очистка газов; 16 — тонкая очистка газов; 17 — эксгаустер; 18 — свеча; 19 — транспортер для подачи сыпучих материалов

вертерного, первого и второго разливочного. Все четыре пролета соединены между собой поперечными железно-дорожными путями, проходящими под конвертерами, для транспортировки стали и шлака.

*Основания для составления графика  
регламентированного режима работы  
конвертерного цеха*

Для достижения конвертерным цехом намеченной производительности очень важно правильно организовать работу цеха так, чтобы плавки следовали одна за другой без больших пауз. Регламентированный режим работы конвертеров и всех участков цеха легче организовать при условии использования чугуна, примерно одинакового по химическому составу и температуре, определенного дутьевого, шлакового и температурного режимов плавки. Эти параметры являются основными и продолжительность продувочного времени и плавки в целом при их соблюдении может колебаться незначительно и служить основой для разработки регламентированных режимов работы конвертера и цеха в целом.

Полный цикл плавки складывается из времени, затраченного на загрузку лома, заливку чугуна, продувку, отбор проб, ожидание анализа, измерение температуры металла, корректировку плавки по температуре и содержанию углерода (при необходимости), слив металла и шлака из конвертера. После плавки осуществляют межплавочный осмотр состояния конвертера, ремонтируют горловину, летку и футеровку, если это необходимо.

График работы составляют для всего цикла плавки с учетом последовательности работы конвертеров, времени подачи чугуна к миксеру и от миксера к конвертерам (или ковшей миксерного типа), времени подачи сталеразливочных ковшей и шлаковых чаш, времени транспортировки сталеразливочных ковшей к УНРС. При составлении графика учитывают время, необходимое для доставки к конвертерам лома и чугуна, пополнения расходных бункеров сыпучими материалами, выпуска стали из конвертеров и ее разлива, уборки отходов производства и на другие работы, связанные с обеспечением нормальной работы конвертерного цеха.

Графиком предусматривают и остановку конвертера для профилактического ремонта конвертера и оборудования, который нельзя выполнить во время плавки,

а также время на полную замену футеровки конвертеров при очередном ремонте. Смену футеровки конвертера осуществляют на рабочем месте, но иногда в кислородно-конвертерных цехах для смены футеровки конвертер небольшой емкости переносят на специальный стенд (такая замена футеровки экономически не выгодна).

Постоянная и четкая связь между отдельными участками цеха и с пультом управления имеет важное значение в общей организации работы цеха. Все участки цеха связаны телефонами. Кроме того, установлена радиосвязь, при помощи которой диспетчер с пульта управления передает необходимые указания и предупредительные объявления. Конвертерный цех через коммутатор диспетчера связан с доменным цехом, миксерным отделением, стрипперным отделением, весовой, нагревательными колодцами прокатного цеха или с УНРС, с транспортными диспетчерами, лабораторией и другими цехами, а также с отделами заводоуправления.

Установившийся порядок приема и сдачи смены предусматривает, чтобы на всех работающих конвертерах горловины были очищены от настывшей и обмазаны глиной, кожухи конвертеров были очищены от скрапа и шлака. Под конвертерами должны быть убраны шлак и мусор. Должны быть очищены от скрапа фурмы, стелевозы, скрап собран в короба и отгружен из цеха.

Правильная организация работы на всех участках конвертерного цеха и соблюдение правил приема и сдачи смены способствуют высокопроизводительной работе.

### *Организация работы в кислородно-конвертерном цехе*

Организацию работы рассмотрим на примере цеха с тремя 100-т конвертерами. Жидкий чугун из доменного цеха подают в миксерное отделение конвертерного цеха в чугуновозных ковшах емкостью 100 или 140 т. Чугун выдают из миксера в чугуновозные ковши емкостью 140 т, в которых его одновременно взвешивают. Тепловоzem наполненные ковши транспортируют в загрузочный пролет конвертерного отделения, где заливочным краном чугун заливают в конвертер.

В настоящее время в США, Японии и Западной Европе все шире, особенно в новых цехах, используют ковши миксерного типа для транспортировки чугуна к конвертерному отделению. Использование ковшей миксерного типа имеет ряд преимуществ: не нужно миксерное отде-

ление — чугуна поступает к конвертерам нагретым до более высокой температуры и т. д. Но при применении таких ковшей предъявляют более жесткие требования к составу чугуна, так как в ковшах в отличие от миксера исключается возможность его усреднения.

Металлолом из скрапоразделочного отделения копрового цеха поступает в шихтовый пролет конвертерного цеха на железнодорожных платформах в больших совках. После частичной дозировки металлолома и взвешивания его передают самоходными тележками из шихтового пролета в конвертерное отделение. Здесь мостовыми кранами лотки подают к конвертерам. Для загрузки в конвертер сравнительно легковесного лома используют заливочные ковши. Практикуют и другие способы загрузки лома в конвертеры. Например, лом из шихтового отделения к конвертерам передают в коробах, установленных на тележках. Состав с коробами при завалке лома передвигается вдоль фронта конвертеров самоходной толкающей тележкой. Когда ось короба совмещается с осью горловины конвертера, находящегося в наклонном положении, шток завалочной машины поворачивает короб вокруг его оси и лом попадает в конвертер. Но это неудачный и устаревший способ. Наиболее удобный для быстрой загрузки лома является машина типа Кальдерон. Этой машиной можно за один прием загрузить в конвертер количество лома, необходимое на плавку. Например, при емкости короба 65 т длительность завалки лома составляет всего 1 мин.

Сыпучие материалы (железную руду, известь, боксит, плавиковый шпат) подают из специального шихтового отделения для сыпучих материалов в расходные бункера конвертерного отделения системой ленточных транспортеров. Число запасных бункеров, установленных над конвертерами, соответствует числу разных материалов, применяемых в процессе плавки и их количеству в соответствии с разработанной технологией. Например, над каждым 100-т конвертером устанавливают 4—6 бункеров, 250-т конвертером — 8 бункеров, а иногда и больше.

Из запасных бункеров материалы выдаются в весовой дозатор, откуда ленточным транспортером они передаются в промежуточный бункер. Из промежуточного бункера сыпучие выгружаются по мере надобности в конвертер. Все операции по подаче, взвешиванию

и присадке сыпучих материалов в конвертер полностью механизированы и автоматизированы. Ферросплавы хранят в загрузочном пролете в расходных бункерах, откуда их доставляют к промежуточным бункерам.

Необходимые на плавку ферросплавы подают в сталеразливочный ковш из промежуточных бункеров, установленных у каждого конвертера. Эти бункера оборудованы поворотными воронками. Из промежуточных бункеров ферросплавы ленточным транспортером доставляются к поворотной воронке и по течке загружаются в ковш.

Водоохлаждаемая фурма, при помощи которой подается кислород в конвертер, снабжена трех- или четырехсопловым наконечником. Она перемещается вместе с кареткой, в которой закреплена при помощи двух параллельных цепей по вертикальным направляющим. Номинальная скорость перемещения фурмы составляет 1 м/с. Для более точного фиксирования фурмы предусмотрено замедление ее движения до 0,2 м/с. У каждого конвертера имеется запасная фурма, полностью подготовленная к эксплуатации. На случай аварий, например при резком снижении давления кислорода, при значительном повышении температуры охлаждающей воды предусмотрены автоматический подъем фурмы со скоростью 2 м/с и автоматическая отсечка подачи кислорода.

По окончании плавки жидкую сталь из 100-т конвертера выпускают в 130-т сталеразливочный ковш, установленный на электрифицированной самоходной тележке, которой управляют на расстоянии. Тележку передают в одно из двух разливочных отделений по поперечному пути, расположенному на уровне заводского пола и соединяющему конвертерное отделение с разливочными.

Шлак сливают из конвертера в шлаковую чашу, установленную на шлаковозе, который передвигается по пути, являющемуся продолжением пути сталевозной тележки. Заполненные до определенной отметки шлаком шлаковни вывозят тепловозами на шлаковый двор.

В каждом разливочном отделении имеются по два сталеразливочных крана грузоподъемностью 180/50 т, которыми ковши со сталью транспортируют к разливочным площадкам.

Изложницы с металлом после определенной выдержки устанавливаемой для каждой марки стали, транспортируют в стрипперное отделение, расположенное в от-

дельном здании. Там слитки спокойной стали извлекают из изложниц (а в случае кипящей стали изложницы снимаются со слитков) и направляют в цех нагревательных колодцев (прокатный цех), свободные изложницы после охлаждения на воздухе транспортируют в отделение гидравлической очистки.

Установка для гидравлической чистки изложниц оборудована форсунками, при помощи которых чистят изложницы различных типов и сечений. Для очистки форсунку вводят внутрь изложницы, опускают ее и поднимают в течение менее 1 мин, и подаваемой под большим давлением (до 60 ат) водой изложница очищается от глины, каменноугольной смолы и грязи. Состав с изложницами передвигается толкателем.

По окончании гидравлической очистки изложниц весь состав направляют в отделение смазки, где внутреннюю поверхность изложниц покрывают лаком или смолой. Необходимо следить, чтобы температура изложниц перед смазкой составляла 70—90° С. Смазка изложниц механизирована. Ее осуществляют машинами, расположенными над железнодорожными путями, по которым движутся составы с изложницами. Смола или лак поступают через форсунку, которую опускают вниз и поднимают, и за этот цикл движения форсунки стенки изложницы полностью покрываются смазкой.

Смазанные изложницы транспортируют во двор изложниц, где окончательно собирают разливочные составы. Здесь изложницы с помощью крана переставляют на подготовленные поддоны, на изложницы устанавливают прибыльные надставки, подготовку которых, как и центровых, осуществляют также во дворе изложниц. Планировка и выбор оборудования двора изложниц зависят от принятого способа разлива (сифоном или сверху) и веса слитков.

Во дворах изложниц используют передвижные площадки, которые перемещают над сборочными путями. Если в цехе принят сифонный способ разлива стали, то во дворе изложниц применяют поточный метод сборки составов: на подготовительном участке очищают и набирают поддоны, а на сборочном участке на подготовленные поддоны устанавливают изложницы. Составы с одного участка на другой передают кабестаном. Подготовленные таким образом составы вывозят со двора изложниц в парк отстоя, а затем подают в разливочные отделения конвертерного цеха.

Если в цехе предусмотрена непрерывная разливка стали, то схема работы несколько изменяется. Сталеразливочный ковш с металлом поднимают на рабочую площадку к подготовленной к разливке установке непрерывной разливки стали (УНРС). При помощи крана сталеразливочный ковш устанавливают над промежуточным ковшом и начинают наполнять его металлом. Когда в промежуточном ковше металл поднимется выше 650 мм, открывают стопоры в промежуточном ковше и начинают заполнять кристаллизатор металлом.

При достижении определенной высоты металла в водоохлаждаемом кристаллизаторе включается механизм тянущих валков, и затравка вместе с частично затвердевшей заготовкой начинает опускаться вниз. В процессе вытягивания заготовки затравка отделяется, а затвердевающая полоса разрезается на заготовки заранее намеченной длины. Заготовки специальным устройством выдаются на приемный рольганг, расположенный на уровне пола цеха и транспортирующий их в прокатный цех.

#### *Очистка кислородно-конвертерных газов*

Ранее указывалось, что в связи с очень высокой температурой реакционной зоны в конвертере (2500—3000° С) железо испаряется. Пары железа окисляются, и часть, не успевшая осесть в шлаке и пене, частично уносится газами из конвертера в виде мелкодисперсной пыли (0,05—1,5 мкм). В результате конвертерной плавки, особенно в большегрузных конвертерах, образуется значительное количество газов (70—80 м<sup>3</sup>/т чугуна, или около 8000 м<sup>3</sup> на плавку массой 100 т, т. е. примерно 20000 м<sup>3</sup>/ч). Средняя запыленность этих газов составляет 28—50 г/м<sup>3</sup>, а в отдельные периоды плавки доходит до 120 г/м<sup>3</sup>. Количество пыли достигает 1—2% от массы металлической завалки, а так как в ней содержится много окислов железа, то они придают коричнево-бурую окраску дымовым газам.

С повышением температуры и интенсивности окисления углерода содержание пыли в дымовых газах увеличивается. Средний состав пыли следующий: 65% Fe; 1,0—1,25% SiO<sub>2</sub>; 3,5—4,5% MnO; 0,5—1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,3—0,4% CaO; 0,32—0,38% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 0,10—0,15% MgO.

Состав газа значительно изменяется по ходу плавки. Он состоит из 40—80% CO; 8—35% CO<sub>2</sub>; 0,5—5,0% O<sub>2</sub>;

0,5—3,5%  $H_2$ ; 5,0—11,0%  $N_2$ . Как видно, основной составной горючей частью газа является окись углерода, и в зависимости от ее концентрации теплота сгорания газа

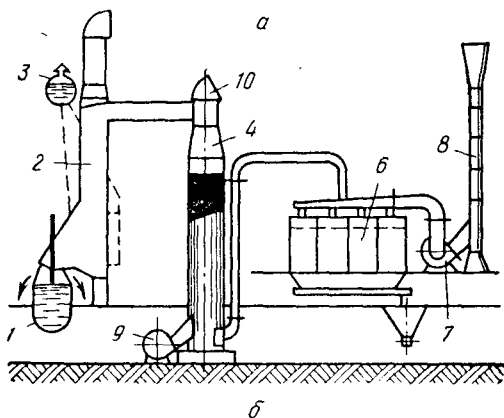
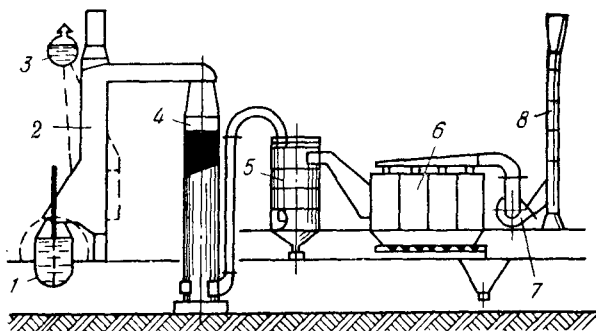


Рис. 72. Установка для использования тепла и очистки конвертерных газов с применением регенеративного теплообменника:

*а* — схема со скруббером; *б* — схема без скруббера; 1 — конвертер; 2 — камия с радиационным котлом-утилизатором; 3 — барабан котла; 4 — регенеративный теплообменник; 5 — скруббер; 6 — тканевой фильтр; 7 — дымосос; 8 — дымовая труба; 9 — вентилятор для продувки теплообменника; 10 — выхлопной клапан

изменяется от 2250 до 2450 ккал/м<sup>3</sup>. Газ можно использовать для химического синтеза или употреблять как топливо.

Вследствие большой дисперсности пыли и высокой температуры отходящих газов (1600—1700° С) осложняется организация эффективной их очистки от пыли.



В настоящее время для решения проблемы очистки газов от пыли используют две схемы:

1) горючие составляющие газа дожигают путем разбавления отходящих газов воздухом с последующей очисткой дымовых газов от пыли;

2) организуют отвод газов без дожигания, для чего герметизируют путь движения газов, затем газы после охлаждения очищают и направляют в газгольдер для последующего использования.

Таким образом, в обеих схемах предусматривают предварительное охлаждение газов перед их поступлением в газоочистное устройство. Но само охлаждение газов осуществляют с использованием и без использования тепла. Без использования тепла газы охлаждают путем их сжигания в большом количестве холодного воздуха, подсасываемого в щель между устьем конвертера и камином, и впрыскивания воды. На конвертерах в США и Канаде работают в большинстве случаев по этой схеме и часто без применения воды. При такой схеме во много раз увеличивается количество газов (до 150—160 м<sup>3</sup>/мин на тонну чугуна). Поэтому требуется большая мощность отсасывающих дымососов и повышенный расход электроэнергии.

При охлаждении газов с дожиганием с использованием тепла подают небольшое количество воздуха и впрыскивают воду. Для использования тепла устанавливают котлы-утилизаторы радиационного или радиационно-конвективного типа. На рис. 72 показана эта схема охлаждения. Воздух подают в таком количестве, что коэффициент его избытка не превышает 2,5. Грубая предварительная очистка и снижение температуры газов осуществляются уже в котельной установке.

На конвертерах ряда заводов Франции, ФРГ, Японии и Бельгии применяют установки для очистки газов без их дожигания в камине. В этом случае значительно уменьшаются размеры установки и необходимая мощность дымососов, облегчается очистка газов от пыли и появляется возможность для последующего использования химического тепла отходящих газов. На рис. 73 показана установка такого типа фирмы КАФЛ, разработанная во Франции. Здесь газы поступают в котлы-утилизаторы, расположенные в камине, затем в мокрый газоочиститель, откуда отводятся в газгольдер. Во избежание взрыва подсос воздуха в камин устраняют,

создавая небольшое избыточное давление над конвертером, а на выходе из горловины — уплотнительную камеру или паровую завесу между камином и горловиной конвертера. Отмечают, что при работе на конвертерах садкой 125—140 т с несколько повышенным давлением газов под колпаком уменьшаются выбросы и соответ-

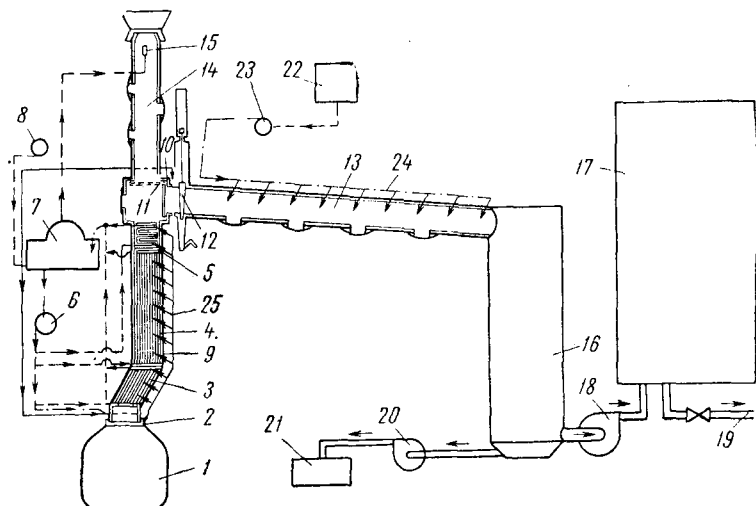


Рис. 73. Схема установки фирмы КАФЛ для очистки конвертерных газов без дожигания:

1 — конвертер; 2 — уплотнительная камера; 3 — первый циркуляционный контур котла-утилизатора; 4 — второй циркуляционный контур котла-утилизатора; 5 — третий циркуляционный контур котла-утилизатора; 6 — циркуляционный насос; 7 — барабан котла; 8 — питательный насос котла; 9 — камин; 10 — уплотнительная камера; 11 — переключающий клапан; 12 — плотная задвижка; 13 — газопровод; 14 — выхлопная труба; 15 — паровой эжектор; 16 — мокрый пылеуловитель; 17 — газгольдер; 18 — эксгаустер; 19 — отвод конвертерных газов к потребителям; 20 — шламовый насос; 21 — шламоотделитель; 22 — водяной бак; 23 — насос; 24 — подвод распыливаемой в газопроводе воды; 25 — подвод пара для обдувки экранов труб котла

венно увеличивается выход металла на 10—15 кг/т стали. При такой установке газ очищается от пыли от 120 до 0,1 г/м<sup>3</sup>. В отличие от работы с дожиганием газов, когда конвертерная пыль состоит из Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, при работе без дожигания пыль состоит из 75% Fe; 20% FeO и 5% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Такая пыль легче осаждается.

Способ отвода газов без дожигания в камине и с уплотнительной завесой из азота (так называемая система ОГ) в настоящее время широко применяют. На рис. 74 изображена схема такой установки типа Баумко-Демаг. Нижняя часть камина оборудована уплотнительным кольцом, которое опускают на горловину конвертера

при помощи гидравлического привода. Остающийся зазор уплотняют завесой из газообразного азота. В котле-утилизаторе газы охлаждаются до 350° С и направляют на мокрую газоочистку, а после сушки в газгольдер или в дымовую трубу.

Безопасную работу системы обеспечивают продувкой азотом всего тракта перед включением подачи кислоро-

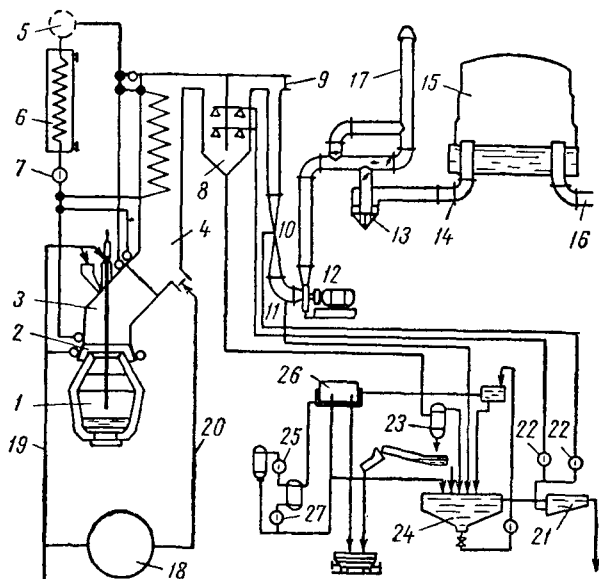


Рис. 74. Схема установки для очистки конвертерных газов без сжигания в камине:

1 — конвертер; 2 — кольцевой коллектор для подвода азота; 3 — водоохлаждаемый камин; 4 — змеевиковые элементы; 5 — сборник; 6 — теплообменник; 7 — циркуляционный насос; 8 — скруббер-испаритель; 9 — предохранительный (взрывной) клапан; 10 — труба-распылитель; 11 — угловой сепаратор; 12 — эксгаустер; 13 — водяной затвор; 14 — трубопровод для отвода газа в газгольдер; 15 — газгольдер; 16 — трубопровод для отвода газа к потребителям; 17 — выхлопная труба; 18 — цистерна с азотом; 19 — трубопровод азота для создания защитной завесы; 20 — трубопровод азота для продувки газового тракта; 21 — бак для воды; 22 — насос для подачи воды в скруббер и к трубопроводу; 23 — гидроциклон; 24 — отстойник; 25 — шламовый насос; 26 — фильтр; 27 — насосы

да и после ее окончания, а также подавая азот в газовый тракт в течение 5—6 мин в начале и конце кислородной продувки, т. е. в тот период, когда содержание СО в газах невелико, а кислорода много и они могут образовать взрывоопасную смесь. В связи с неравномер-

ным содержанием СО в газах в течение плавки считают, что в начале и в конце продувочного периода газы можно сжигать и выбрасывать через дымовую трубу, так как в эти периоды в них содержатся лишь небольшие количества СО. В газгольдер направляются газы с содержанием более 60% СО, так что доля времени использования газа не превышает 65—70% продолжительности продувки. Температура очищенного газа составляет 32° С, а остаточная его запыленность не более 0,25 г/м<sup>3</sup>.

При работе с очисткой газов по системе ОГ размеры установки значительно сокращаются, так как количество газов в этом случае примерно в три раза превышает расходуемое количество кислорода на плавку, тогда как при отводе газов с дожиганием и использованием тепла количество газов превосходит в 15—20 раз расходуемое количество кислорода, а при отводе газов с дожиганием и без использования тепла количество газов превышает в 25 раз количество кислорода, расходуемое на плавку. Расход азота для создания уплотняющей завесы составляет 38 м<sup>3</sup>/т стали. Однако на содержание азота в стали создаваемая завеса из этого газа не оказывает влияния. При работе с системой без дожигания отсутствует опасность коррозии газового тракта, так как в газах преимущественно содержится окись углерода.

В СССР схемы без дожигания газов с подачей азота для уплотнения спроектированы для конвертеров садкой 50 и 250 т. Газ из газгольдера может быть использован для синтеза или в качестве топлива в смеси с доменным и коксовым или природным газами.

Грубую очистку конвертерных газов осуществляют в гидроциклонах (скрубберах), дезинтеграторах, тонкую очистку — в трубках-распылителях (Вентури) при помощи тканевых фильтров и электрофильтров. При мокрой очистке требуется большой расход электроэнергии. В газоочистителях такой системы используют циклоны, центрифуги, трубы Вентури. Гидромеханическая система с дезинтеграторами или тканевыми фильтрами обеспечивает степень очистки газов 98—99,3% (Вагнер — Биро) и даже 99,95% на фильтрах из синтетической ткани «Тергаль». Тканевые войлочные или матерчатые фильтры можно применять при температуре газа не выше 80° С, орлоновые и дакроновые — до 140° С и стекловолокнистые — до 260° С.

В основу системы газоочистки с тканевыми фильтрами положен метод охлаждения конвертерных газов до температуры, при которой возможно еще применение этих фильтров. На рис.75 показана схема такой газоочистки. Конвертерные газы попадают сначала в камин, а затем в тепловой аккумулятор, напоминающий воздухонагреватель доменной печи. Здесь огнеупорная насадка аккумулирует тепло отходящих газов, и температура газов снижается до  $120^{\circ}\text{C}$ , что вполне достаточно для использования в дальнейшем на газовом тракте тканевых фильтров.

Пропущенные через фильтры газы, сухие и очищенные от пыли, попадают в эксгаустер и через дымовую трубу выбрасываются в атмосферу. Перед каждой плавкой аккумулятор охлаждается путем пропускания через него холодного атмосферного воздуха при помощи мощного вентилятора и этим самым восстанавливается его аккумулирующая способность к следующей плавке. Циклическая работа кислородного конвертера позволяет пользоваться такой системой очистки газов. Эффективность очистки газов на установках с тканевыми фильтрами достигает 99,95%.

Система гидромеханическая с электрофильтрами (Ваагнер — Биро — Фест) обеспечивает степень очистки газов до 99,8%. Система Пиз — Энтони — гидроциклон с трубой Вентури обеспечивает степень очистки 98,8% и взрывобезопасна. Эта система компактна и работает с небольшими подсосами воздуха для дожигания. Схемы упомянутых газоочисток показаны на рис. 76. Сухие электростатические пылеуловители-фильтры обеспечивают очистку газов до 99,9% и возможность использования сухой пыли, состоящей из 80% чистых окислов железа, но система является взрывоопасной.

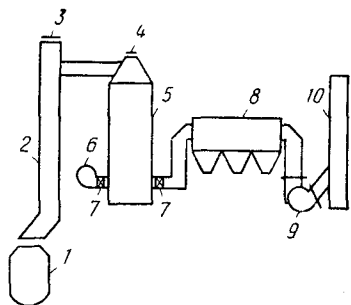


Рис. 75. Схема очистки конвертерных газов с тепловым аккумулятором и тканевыми фильтрами:

- 1 — конвертер; 2 — камин; 3 — крышка люка на камине; 4 — крышка люка аккумулятора; 5 — тепловой аккумулятор; 6 — вентилятор;
- 7 — шиберы; 8 — фильтры; 9 — эксгаустер; 10 — дымовая труба

У нас в СССР в типовом проекте конвертерного цеха с конвертерами 100—130 т предусмотрена система с дожиганием газов и с использованием тепла в котле-утилизаторе. Температура газов после подъемного газохода (камина) колеблется от 850 до 950° С, а на выходе из котла — от 250 до 300° С. В системе КВ-19 для очистки газов в нижней части, куда поступают газы, имеется

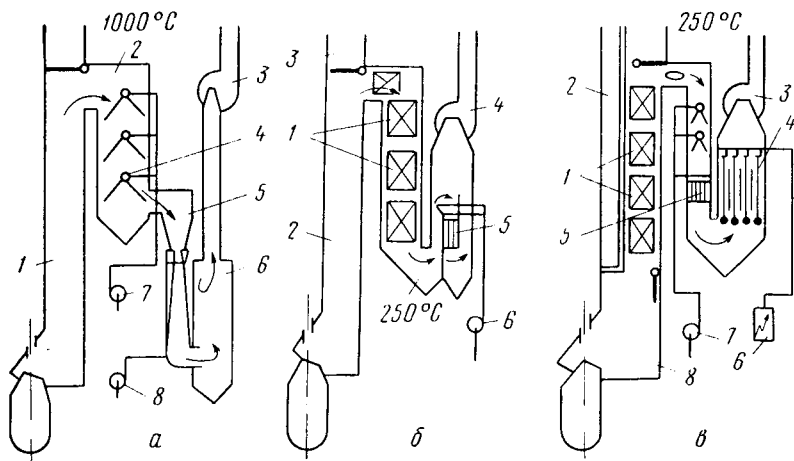


Рис. 76. Схема газоочистки:

*а* — система Пиз — Энтони: 1 — радиационный котел — поверхность футерована огнеупорами; 2 — скруббер; 3 — дымосос; 4 — брызгала скруббера; 5 — труба Вентури; 6 — циклон; 7 — насос для брызгал скруббера; 8 — насос для подачи воды в скруббер; *б* — система Вагнер — Биро (гидромеханическая): 1 — конвективные поверхности; 2 — радиационные поверхности; 3 — дымовая труба; 4 — дымосос; 5 — гидроочистка (фильтр); 6 — насос для впрыскивания воды; *в* — система Вагнер — Биро — Фест: 1 — конвективные поверхности котла-утилизатора; 2 — камера разрежения; 3 — дымосос; 4 — электрофильтр; 5 — фильтр гидроочистки; 6 — генераторы высокого напряжения; 7 — водяной насос; 8 — радиационная поверхность

скруббер, в котором газы охлаждаются распыляемой форсунками водой до 70—90° С. Из скруббера газы поступают в трубы-распылители, в которых их смачивают водой для укрупнения частиц пыли. Далее газы поступают в электрофильтр, откуда выбрасываются в атмосферу.

Количество газов при такой схеме очистки в 100-т кислородном конвертере зависит от подсоса воздуха в камин. Это зависит от величины зазора между горловиной конвертера и камином, а также от существующего разрежения в системе. В зависимости от этих парамет-

ров количество подсосанного воздуха вместе с газами плавки составляет  $(45-79) \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{ч}$ , а перед входом в газоочистку увеличивается до 100 тыс.  $\text{м}^3/\text{ч}$ .

Камин в этой системе представляет собой подъемный газоход (радиационная часть) котла-утилизатора. Он образован вертикальными экранными трубками, расположенными по периметру прямоугольника. В этих трубках образуется паро-водяная смесь, проталкиваемая циркуляционными насосами. В перерывах между продувками в камине сжигают коксовый газ, чтобы поддерживать температуру  $400-600^\circ \text{C}$ . Фактическая производительность котла составляет 50 т пара в 1 ч. Степень достигаемой очистки газов составляет 99% при системе, представляющей собой прямоугольную камеру. В нижней части системы располагают скруббер, над которым размещены батареи установленных труб-распылителей. Газы охлаждают водой, подаваемой из форсунок.

Ранее уже отмечали, что в последнее время получают распространение системы закрытых газоочисток, работающих без дожигания газов в камине. При этом способе отвода конвертерных газов уменьшается их объем почти в три раза. Так, в цехе Карагандинского металлургического завода на конвертерах садкой 250 т отвод отходящих газов осуществляют по герметичному тракту без дожигания их в камине.

Габариты установки для мокрой очистки газов меньше. Кроме того, в этих установках удаляют из дымовых газов и вредные примеси (окись азота, серу и др.). К недостаткам мокрой очистки относятся повышенный износ ее отдельных элементов вследствие коррозии. Система сухой газоочистки с применением электрофильтров вследствие больших ее габаритов обходится дороже.

### *Дальнейшее совершенствование кислородно-конвертерного процесса*

Чугун дороже стального лома и скрапа, и поэтому вопрос о возможности увеличения доли перерабатываемого лома в кислородно-конвертерном процессе является самым актуальным. Кроме того, с постепенным сокращением мартеновского производства стали использование накапливающегося в индустриальных государствах скрапа и отходов металлургического производства становится важной проблемой.

При обычном кислородно-конвертерном процессе расходуется 15—28% скрапа. Однако имеются цехи, в которых в шихту вводят до 35—40% скрапа, предварительно подогревая его. Для подогрева скрапа в самом конвертере используют длинную (около 20 м) горелку диаметром 0,5 м. Наконечник горелки состоит из концентрически расположенных медных трубок, при помощи которых распределяется подаваемый природный газ. Теоретическая мощность горелки при расходе природного газа 230 м<sup>3</sup>/мин равна 2 млн. ккал/мин, но обычно ее мощность составляет 0,4—0,6 млн. ккал/мин, так как при превышении подачи указанного количества газа горелка сильно шумит.

В настоящее время имеются примеры выплавки высокоуглеродистой стали с расходом 35% подогретого лома в шихте, а при выплавке мягкой и среднеуглеродистой стали 40%. Установлено, что прогревать лом в течение более 20 мин нецелесообразно, так как его подогрев сопровождается значительным окислением.

Кроме того, замечено, что когда скрап начинает оплавляться с поверхности во время подогрева, то сродство кислорода, подаваемого для сжигания газа, к железу скрапа больше, чем к составляющим природного газа, что увеличивает расход топлива.

Существуют и другие способы увеличения лома в шихте. При увеличении доли лома в шихте без его подогрева используют дополнительные химические элементы, при выгорании которых выделяется большое количество тепла, например вводят карбид кремния или карбид кальция в шихту. Считают, что при добавке 1 кг карбида кремния можно увеличить расход лома на 7 кг.

В случае ввода в конвертер теплообразующих элементов вначале в конвертер загружают доломитизированную известь для изоляции днища конвертера от окислов железа, стекающих с расплавляемой поверхности скрапа. По окончании завалки скрапа в конвертер вводят горелку, которую устанавливают на расстоянии 150 мм от скрапа. Уже через 15 с горелка начинает работать с расходом природного газа 140—120 м<sup>3</sup>/мин и кислорода 260 м<sup>3</sup>/мин. Карбид кремния хранят в бункере для флюсов и загружают в конвертер поверх скрапа после окончания его нагрева. Затем заливают чугун и плавку проводят по обычной технологии.



Если скрап во время нагрева сильно окисляется, то после заливки чугуна в конвертере возникают бурные реакции, и чугун приходится заливать медленнее. В то же время низкий расход чугуна на плавку и значительная окисленность подогретого скрапа дают возможность проводить продувку за 10—11 мин. В результате наблюдают иногда неполное растворение извести в шлаке, что частично объясняют увеличенным ее расходом, и случаи неполного расплавления скрапа.

В таких случаях вследствие необходимости окончания плавки с несколькими додувками получают низкие концентрации углерода по окончании плавки (0,05%), снижение выхода годного на 2—2,5%, повышенное содержание кислорода и азота в стали. На отдельных плавках содержание азота достигало 0,012% вместо 0,004—0,005% на обычных плавках.

Анализ проведенных плавки на одном из заводов США с расходом 40% скрапа (более 5000 плавки) показал возможность проведения такой технологии. При плавках стали с повышенным содержанием углерода рекомендуют расходовать 35% скрапа. При нормальном содержании кремния в чугуне при выплавке стали с содержанием углерода более 0,10% можно обходиться только подогревом скрапа без присадок карбида кремния.

Проведенными исследованиями установлено, что можно добиться некоторого повышения производительности добавкой карбида кремния для нагрева скрапа. Но стоимость подогрева в результате добавки карбида кремния в семь раз выше стоимости подогрева скрапа газом. Расходы на флюсы при этом также увеличиваются.

На заводах фирм «Pittsburgh Steel» и «Ford Motor» лом в конвертерах подогревают мазутно-кислородными горелками, а на заводе фирмы «Republic Steel» для плавки используют карбид кальция. И в этом случае, как было указано выше, стоимость расходуемых материалов на нагрев лома топливом ниже, чем при использовании карбида кальция.

Для соблюдения техники безопасности при эксплуатации и хранении лучшим материалом считают карбид кремния. При использовании карбида кальция необходимо следить, чтобы он был сухим во избежание образования ацетилена.

Таким образом, в действующих цехах предпочитают пользоваться карбидами (лучше карбидом кремния) как топливом для увеличения доли лома и скрапа в шихте, а во вновь строящихся цехах предусматривать необходимые условия для подогрева лома природным газом и мазутом. Содержание лома в шихте следует подбирать для каждой марки стали. Так, для обеспечения нестареющих свойств низкоуглеродистой стали, предназначенной для глубокой и очень глубокой вытяжки, очень важно, чтобы в готовой стали было низкое содержание азота. Но это зависит не только от содержания азота в кислороде. Опыты показывают, что с увеличением интенсивности обезуглероживания удается при прочих равных условиях значительно снизить остаточное содержание азота в стали. Поэтому при выплавке стали таких марок целесообразно расходовать возможно больше чугуна и в качестве основного охладителя загружать железную руду, а не лом.

При такой технологии будет обеспечено более активное кипение металлической ванны и весьма интенсивное обезуглероживание, меньший расход кислорода на плавку, и, следовательно, более низкие остаточные концентрации азота в металле.

Из практики работы цехов в Японии известны случаи, что при выплавке стали для глубокой вытяжки чугуны подвергают предварительной десульфурации, а на некоторых заводах вместе с кислородом вдувают известь для получения в готовом металле менее 0,006% P. Повышение производительности конвертера является одним из важных вопросов в развитии кислородно-конвертерного способа производства стали. Известно, что производительность любого сталеплавильного агрегата обратно пропорциональна продолжительности плавки. Чем меньше текущих простоев конвертера, тем выше будет его производительность. Чем больше масса плавки, тем выше будет производительность конвертера. Таким образом, увеличение массы садки, высокая стойкость футеровки конвертера, одноразовая быстрая загрузка лома, повалка конвертера на заданном содержании углерода, т. е. ведение плавки без дополнительных додувок, четкая организация производства и труда и высокая культура производства являются залогом большой производительности конвертера и цеха в целом.

Создание в цехе творческих групп инженеров, мастеров и сталеваров для быстрого оперативного решения возникающих производственных проблем во многом будет способствовать повышению производительности кислородно-конвертерного цеха.

### *Выбросы, настыли на горловине конвертера*

Особой проблемой при сокращении текущих простоев является удаление с горловины конвертера настылей металла, образующихся в результате выбросов во время продувки, а также уменьшение времени, необходимого для ремонта выпускного отверстия. Для предотвращения образования настылей на горловине конвертера необходимо создание таких огнеупоров, которые препятствовали бы налипанию металла. Кроме того, существующие методы сбивания настылей несовершенны.

Замена односопловой фурмы многосопловой уменьшает число и интенсивность выбросов. Переход на многосопловые фурмы обеспечил меньшее образование настылей на горловине конвертера и снижение времени, затрачиваемого на ремонт горловины, т. е. привел к увеличению производительности конвертера.

### *Число плавов в течение года*

Очень важной характеристикой правильной организации производства в цехе является число плавов в конвертере за год. Этот показатель отражает стойкость футеровки, длительность пауз между плавками, скорость загрузки шихты и нормы времени на очистку и подготовку выпускного отверстия, условия течения плавки без особых выбросов. Известно, что на хорошо работающих больших конвертерах в Японии число плавов за год одного непрерывно работающего конвертера достигает 12000—14000, что значительно выше, чем в США, где на лучших конвертерах проводят 10000 плавов в год.

Как правило, при имеющихся трех конвертерах в цехе два из них постоянно работают, а один находится в ремонте. Но иногда при вынужденных остановках для очистки горловины или вследствие ремонта выпускного отверстия на одном из работающих конвертеров, чтобы избежать снижения производительности цеха, быстро подключают резервный отремонтированный конвертер.

Однако длительное использование резервного конвертера нежелательно.

Продолжительность плавки от выпуска до выпуска низкоуглеродистой кипящей стали заметно меньше, чем спокойной стали с содержанием углерода 0,25—0,60% и особенно легированной стали, которую плавят с промежуточными повалками конвертера. Следовательно сортament выплавляемой стали влияет на число плавов и стойкость конвертера. Все это должны учитывать при сопоставлении плана эксплуатации и ремонта конвертеров и распределении сортамента выплавки стали по конвертерам.

Регламентирование длительности завалки стального лома и заливки чугуна имеет весьма важное значение. Причем регламентирование длительности завалки лома связано не только с организацией производства в конвертерном цехе, но и с условиями подготовки лома к плавке, с обеспечением необходимого оборудования для быстрой завалки лома в один прием. В цехах с хорошей организацией производства с конвертерами садкой 150—200 г завалка лома и заливка чугуна занимает 3—4 мин.

Длительность продувки зависит от принятой ее интенсивности, которая связана с определенной системой газоочистки, наличием кислорода и пропускной способностью газоотводящего тракта. В настоящее время на многих конвертерах дутьевой режим рассчитывают на среднюю интенсивность продувки  $2,5\text{—}3,0 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{мин})$  и продолжительность плавки указанной выше садки вместе с простоями составляет от 34 до 42 мин от выпуска до выпуска.

На заводах имеется тенденция к повышению интенсивности продувки до  $4\text{—}5 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{мин})$ .

Однако вряд ли изменение интенсивности продувки от  $4,0$  до  $5,0 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{мин})$  может заметно повлиять на общую продолжительность плавки и число плавов на конвертере за год. Во-первых, следует иметь в виду, что для расплавления лома (блумы, слябы) и перехода извести в раствор требуется определенное время, что связано с теплоемкостью и теплопроводностью этих материалов. Во-вторых, продувочное время занимает только около 33% от общего времени на плавку. Поэтому больше внимания надо уделять сокращению вспомогательного времени, затрачиваемого на плавку. Поэтому организация производства и дисциплина труда могут дать гораздо

больший эффект, чем повышение интенсивности продувки ванны кислородом.

Снижение текущих простоев конвертера оказывает большое влияние на число плавов за год в данном конвертере. Для снижения простоев футеровку выполняют толщиной около 900 мм из смолодоломитового или магнезитового кирпича. При этом шлаковую зону и выпускное отверстие выкладывают из такого же кирпича с повышенным содержанием MgO. Зону, испытывающую удары от сбрасываемого стального лома, и горловину также выполняют утолщенными. Выпускное отверстие иногда изготавливают из электроплавленного магнезита в виде готовых трубок, стойкость которых очень велика.

Дутьевой режим также является немаловажным фактором. В кислородно-конвертерных цехах Японии в большинстве случаев продувку осуществляют при давлении 10—11 ат, но при выплавке углеродистой стали с остановкой продувки на заданном содержании углерода давление снижают до 8—9 ат. Высоту фурмы над ванной обычно поддерживают постоянной на всем протяжении плавки, за исключением плавов с остановкой продувки на заданном содержании углерода. Для таких плавов заранее подготовленная программа предусматривает два периода продувки с различным подъемом фурмы над уровнем спокойной ванны.

В цехах с хорошей организацией производства для каждой марки стали разработана специальная инструкция, в которой оговаривают для определенной комбинации шихты расход чугуна и скрапа, извести, плавикового шпата, кислорода, высоту положения фурмы, конечную температуру металла. За 24 ч до начала текущей смены известна производственная программа на смену и сортамент выплавляемой стали, продолжительность плавки и последовательность плавов по маркам стали на каждом конвертере. Предписывается изменять положение высоты фурмы только в случае больших отклонений процесса от нормального и в случае больших выбросов. Точно и заблаговременно инструктивные положения доводятся до исполнителей.

Инструкции обсуждают на техническом совете цеха, в котором принимают участие мастера и инженеры.

Заканчивать плавку при заданном содержании углерода сравнительно легко при выплавке мягких сортов

стали. При плавке углеродистой стали с повалкой конвертера при заданном содержании углерода эту задачу решать труднее. В отечественной и зарубежной практике допускают в случае необходимости науглероживание металла в ковше до 0,02—0,05% С, а при менее ответственном металле и до 0,1% С. Использование электронно-вычислительных машин для управления ходом плавки помогает заканчивать ее при заданных содержании углерода и температуре. Дальнейшей задачей в области управления ходом конвертерного процесса является выполнение динамической системы управления и совершенствование измерительной техники для создания замкнутой схемы контроля процесса.



## ГЛАВА XII

### МАРТЕНОВСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ

Проблема получения стали в больших количествах с различными свойствами не могла быть решена при помощи бессемеровского и томасовского процессов. На заводах скапливалось большое количество отходов и скрапа. Становился острым вопрос о рациональном использовании этих отходов, а также чугуна, который по химическому составу не подходил для передела в конвертере.

Идея, высказанная Реомюром в 1722 г., о возможности превращения мягкого железа в сталь путем погружения его в жидкий чугун, а затем о получении стали путем плавления лома и чугуна на подине отражательной печи была объектом упорных исканий братьев Мартен (с 1840 по 1865 г.). На заводе в Сирейле во Франции они добились успеха в этом начинании лишь после того, как воспользовались предложением Сименса (1856 г.) использовать тепло отходящих газов для нагрева топлива и воздуха, подаваемого для его сжигания.

По этому предложению, регенераторы печи (рис. 77) заполнялись насадками из огнеупорного кирпича по форме ячеек, через которые пропускали уходящие из рабочего пространства печи продукты сгорания. Насадочные кирпичи аккумулируют часть тепла продуктов сгорания, нагреваясь до высокой температуры. Через определенный промежуток времени (10—12 мин) изменением положения задвижек в клапанах продукты сгорания направляются в две другие регенеративные камеры, расположенные по другую сторону пе-

чи, в то время как в первые две камеры отдельно пропускаются газ и воздух для нагревания от раскаленных насадок при их движении в рабочее пространство печи. При использовании регенерации тепла продуктов сгорания удалось поднять температуру в рабочем пространстве настолько, что это позволило расплавить и даже перегреть шихту, составленную из чугуна и стальных отходов.

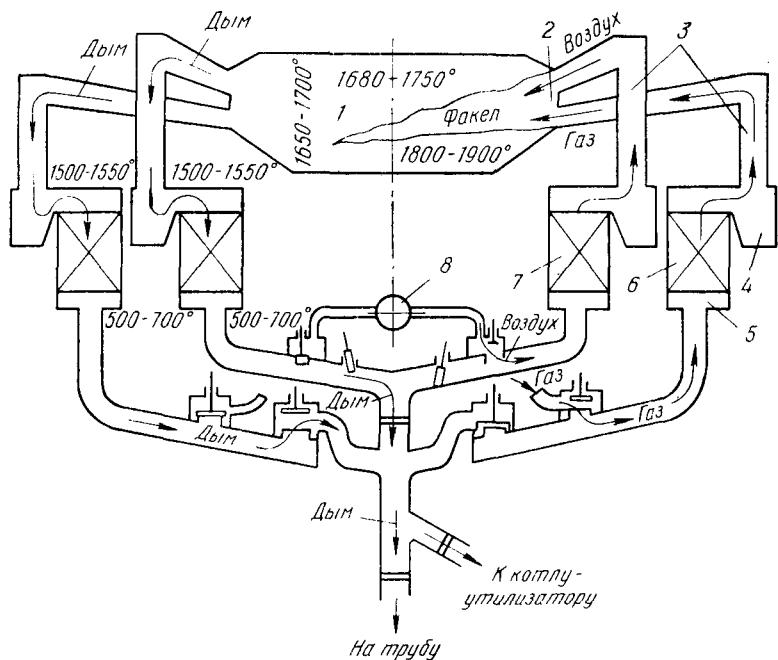


Рис. 77. Схема мартеновской печи с указанием распределения температур по отдельным ее элементам:

1 — рабочее пространство; 2 — головка; 3 — вертикальные каналы; 4 — шлаковик; 5 — боров; 6 — газовый регенератор; 7 — воздушный регенератор; 8 — вентилятор

Регенеративные печи описанной системы имели две головки (горелки), симметрично расположенные по торцам рабочего пространства, которые служили попеременно для впуска газа и воздуха и для выхода продуктов сгорания.

В дальнейшем процесс, как и конструкция печи, подвергались совершенствованию. Так, когда запасы лома были исчерпаны, возник процесс с повышенным содержанием чугуна в шихте и с применением руды для окисления примесей.

Уже за первые десятилетия своего существования мартеновский процесс опередил по объему производства стали бессемеровский благодаря своей гибкости, применимости к любому масштабу производства, легкой контролируемости, менее строгим требованиям к шихтовым материалам и возможности выплавки стали как углеро-

дистых, так и легированных марок. Он был использован и для передела высокофосфористого чугуна в мартеновских печах качающегося типа.

### *Развитие мартеновского производства в России*

Первая мартеновская печь в России садкой 2,5 т была пущена в феврале 1870 г. на Сорновском заводе (ныне завод «Красное Сорново») А. А. Износковым и Н. Н. Кузнецовым. В конструктивном отношении она была лучше первых печей, сконструированных во Франции и США.

С увеличением садки печей улучшаются их технико-экономические показатели. В СССР, кроме печей садкой 200, 300, 400 и 600 т, работают печи садкой 900 т. Более половины всей мартеновской стали выплавляют в печах садкой 400—600 т.

Общее производство мартеновской стали увеличивается, но доля ее в суммарной выплавке стали в стране начинает снижаться вследствие ускоренного роста производства кислородно-конвертерной стали.

### *Огнеупорные материалы для мартеновской печи*

Для футеровки отдельных элементов мартеновской печи применяют различные огнеупорные материалы. К огнеупорным материалам предъявляют следующие требования:

1. Высокая огнеупорность, допускающая работу при температуре 1750—1800° С.

2. Химическая устойчивость при контакте со шлаком, металлом и газами. Разъедающее действие шлаков зависит от их химического состава и физического состояния. Разрушается кладка от воздействия плавильной пыли, в которой преобладают окислы железа. Количество пыли в газах достигает 2 г/м<sup>3</sup>. При продувке ванны кислородом количество пыли значительно увеличивается.

3. Достаточная механическая прочность в условиях высоких температур.

4. Стойкость при теплосменах, так как температура огнеупоров в мартеновской печи резко колеблется. Термическое скалывание кирпича является результатом напряжений, связанных или с термическим расширением, или с полиморфными превращениями.

По химическим свойствам огнеупорные материалы разделяют на следующие группы: кислые, т. е. имеющие выраженные кислотные свойства — диносовый кирпич, кварцит и др.; основные — с выраженными основными свойствами — магнезитовый кирпич и порошок, магнезитохромитовый кирпич с высоким содержанием MgO, доломит; нейтральные — со свойствами амфотерных окислов — шамотный и хромитовый кирпич, хромиты, огнеупорные глины и пр.

*Динас и полуокислые огнеупоры.* Главнейшим компонентом динаса является кремнезем (SiO<sub>2</sub>), температура плавления которого составляет 1710° С. Но вследствие сохранения устойчивости под нагрузкой почти до температуры плавления и химической устойчивости при сравнительно высоких концентрациях Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> динас является хорошим огнеупором.

При изготовлении динасового кирпича учитывают свойство кварца при высоких температурах дважды претерпевать изменения кристаллической решетки в связи с тем, что и в природном минерале кварц встречается в трех модификациях: кварц, тридимит и кристобалит.



Температуры перехода стабильных модификаций, °С, следующие:

|   |      |
|---|------|
| $\alpha$ -кварц $\rightleftharpoons$ $\beta$ -кварц . . . . .                         | 575  |
| $\beta$ -кварц $\rightleftharpoons$ $\beta$ -тридимит . . . . .                       | 870  |
| $\beta$ -тридимит $\rightleftharpoons$ $\beta$ -кристобалит . . . . .                 | 1470 |
| $\beta$ -кристобалит $\rightleftharpoons$ $\beta$ -стеклообразный кремнезем . . . . . | 1710 |

Превращения кварца сопровождаются изменениями объема, играющими важную роль в прочности кладки. При добавлении к кварцу небольших количеств извести (2—5%) его превращения ускоряются.

Как видно из диаграммы состояния системы  $\text{SiO}_2\text{—CaO}$  (см. рис. 13), повышение содержания  $\text{CaO}$  до 48% приводит к образованию легкоплавкого монокальциевого силиката  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . Вредное влияние  $\text{FeO}$  на огнеупорность динаса видно из диаграммы состояния системы  $\text{SiO}_2\text{—FeO}$  (рис. 78, б). Но при температуре 1750°С образуются несмешивающиеся жидкости, способные находиться в равновесии. Это свойство динаса делает его пригодным для футерования кладки рабочего пространства мартеновской печи, атмосфера которого богата парами окислов железа.

В динасе, согласно ГОСТу, должно содержаться не менее 93%  $\text{SiO}_2$ , не более 1,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , не более 2,8%  $\text{CaO}$  для изделий особого назначения. Динасы широко используют для кладки кислой мартеновской печи. В основной печи динасы иногда применяют в регенераторах.

*Шамотный кирпич.* Шамотный кирпич, главнейшими компонентами которого являются  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , хорошо сопротивляется действию высоких температур (рис. 78). Однако в контакте с  $\text{FeO}$  он утрачивает это свойство (см. диаграмму системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—FeO}$ , рис. 79).

Из диаграммы также можно видеть, что ценное свойство чистого кремнезема противостоять влиянию высоких концентраций  $\text{FeO}$  вследствие образования несмешивающихся жидкостей исчезает при введении даже небольшого количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Разрушающее действие на шамот окиси железа исключает его применение в кладке печи, соприкасающейся со шлаком или газовой атмосферой. Шамот с успехом используют в условиях работы регенеративных камер, в кладке нижних рядов пода, а также в устройствах для разлива стали.

Химический состав шамотного кирпича следующий: 52—60%  $\text{SiO}_2$ , 30—42%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,5—2,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,5—1,5%  $\text{CaO}$ , 0,1—1,0%  $\text{MgO}$ , 1,0—2,0% щелочи.

*Магнезитовый кирпич.* Исходным материалом для изготовления магнезитового кирпича в СССР служит минерал магнезит, состоящий из 98,03%  $\text{MgCO}_3$ , 0,71%  $\text{CaCO}_3$ , 0,87%  $\text{FeCO}_3$ .

В настоящее время известны способы извлечения  $\text{MgO}$  из морской воды, где она находится в виде  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{MgSO}_4$ . Температура плавления чистой  $\text{MgO}$  составляет 2800°С. Окись магния образует непрерывный ряд твердых растворов с окисью железа (рис. 80). Температура плавления магнезита высокая даже при 50%  $\text{FeO}$  в растворе. Этим объясняется устойчивость магнезитового пода против разъедающего действия шлака.

Магнезитовый кирпич применяют для кладки самых ответственных элементов футеровки печи. Этим кирпичом выкладывают поди, ну, стены и головки в основных мартеновских печах. Но наряду

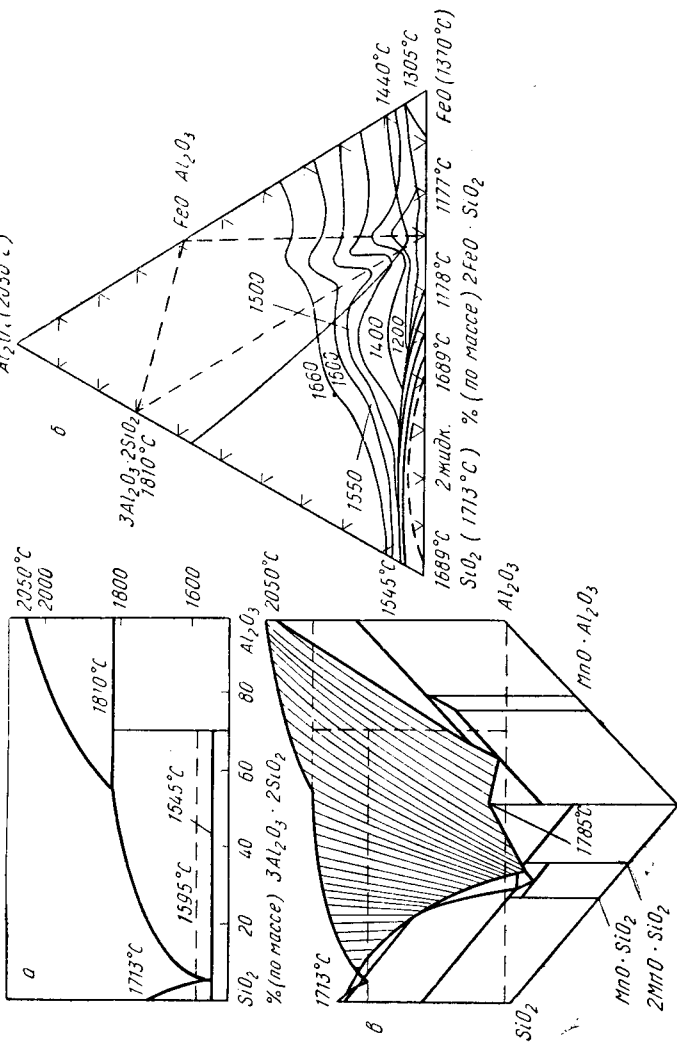


Рис. 78. Диаграммы состояния систем:

а —  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; б —  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}$ ; в —  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MnO}$

с преимуществами у магнезитового кирпича имеются следующие недостатки: высокая теплопроводность, большая чувствительность к скалыванию (низкая огнестойкость), а также высокое термическое расширение.

**Форстеритовый кирпич.** Исходным материалом для изготовления такого кирпича являются магнезиально-силикатные породы — дунит, оливинит с добавкой окончательно обожженного магнезита. Этот

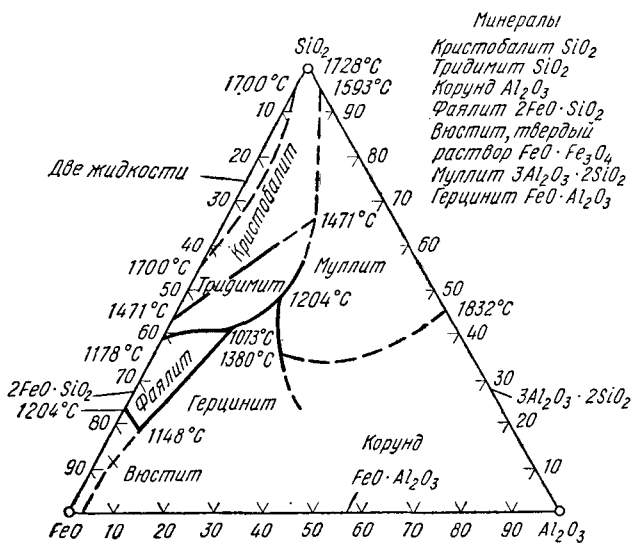


Рис. 79. Диаграмма состояния системы  $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

кирпич, содержащий до 85%  $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$  и до 15%  $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , применяют для кладки верхних рядов насадок в регенераторах. По ТУ в этом кирпиче должно быть не менее 54%  $\text{MgO}$  и не более 32%  $\text{SiO}_2$ . Форстеритовый кирпич обладает высокой огнеупорностью (1830—1880° С), шлакоустойчивостью и устойчивостью против разрушения плавильной пылью. При использовании этого кирпича для изготовления регенеративной насадки рекомендуют поддерживать температуру дымовых газов в верхней части насадки не выше 1450° С. Отложения пыли на кирпичах необходимо периодически сдувать сжатым воздухом под давлением 5—7 ат или промывать насадки водой под давлением 12—14 ат.

**Хромит.** Хромистый железняк (руда), или хромит, в чистом виде представляющий собой соединение  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ , является хорошим огнеупорным материалом. Температура его плавления составляет 1780° С. Хромит превосходит динас и шамот по устойчивости против разъедающего действия основного мартеновского шлака и в то же время он менее активен по отношению к кислотным окислам. Это свойство позволяет отнести его к нейтральным материалам в условиях мартеновского процесса и использовать в качестве прокладочного изоляционного материала между основной и кислой кладкой (например, между магнезитом и динасом).

Хромит в молотом виде с примесью огнеупорной глины используют для заделки зазоров в кладке мартеновской печи, забивки выпускного отверстия и для других целей.

**Хромомагнетитовые огнеупоры.** Хромит как огнеупорный материал чаще употребляют не в чистом виде, а в виде комплексного материала — хромомагнетита. Для набивки пода печи к магнетитовому порошку добавляют 5—10% хромита. Такая масса обладает хорошей спекаемостью. При производстве огнеупорного кирпича используют смеси, содержащие от 20% MgO и 80% хромита до 80% MgO и 20% хромита. В зарубежной практике обычно применяют смесь 70% хромита и 30% магнетита. В СССР применяют магнетитохромитовый кирпич.

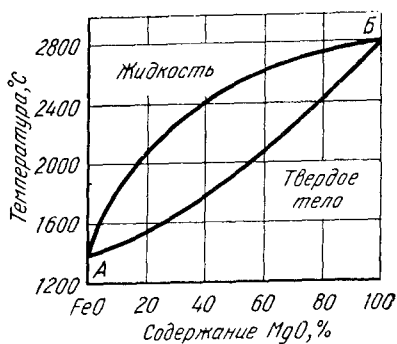


Рис. 80. Диаграмма состояния системы MgO—FeO

Хромомагнетитовый кирпич — высокоогнеупорный термостойкий материал, пригодный для кладки главного свода и для элементов верхнего строения печи. Недостаток хромита и хромомагнетитовых огнеупоров состоит в том, что при контакте их с жидкой ванной

всегда восстанавливается хром и в стали обнаруживают примесь этого элемента, который не для всех ее сортов является полезным.

**Теплоизоляционные материалы.** В качестве теплоизоляционного материала или для изготовления теплоизоляционного кирпича служит диатомит или кизельгур (гидратная форма кремнезема), глина, асбест и вермикулит (до температуры 900°С). Эффективным теплоизолятором является легковесный пористый кирпич — шамотный и каолиновый (до температуры 1200°С).

**Материалы для наварки кислой подины.** Материал, применяемый для наварки (или набивки) рабочего слоя кислой подины, составляют обычно из трех компонентов с постепенно меняющимся от слоя к слою соотношением (табл. 27).

Содержание SiO<sub>2</sub> в песке должно быть не ниже 95—96%, причем 4—% примесей существенно влияют на свойства материала. Примеси в песке, играя роль минерализаторов при процессах перерождения кварца в тридимит и кристобалит, облегчают спекание песка при наварке.

Укоренившуюся в практике производства набивку подины заменили наваркой. В качестве примера приводим способ изготовления

ТАБЛИЦА 27

Состав смеси для наварки кислой подины, %

| Номер слоя | Песок | Огнеупорная глина | Кислый шлак |
|------------|-------|-------------------|-------------|
| 1—4        | 90    | 6                 | 4           |
| 5—8        | 92    | 4                 | 4           |
| 9—12       | 95    | 3                 | 2           |
| 13—15      | 97    | 1                 | 2           |
| 16—19      | 98    | —                 | 2           |
| 20—22      | 100   | —                 | —           |

подины, разработанный на УЗТМ, из кварца (97,42%  $\text{SiO}_2$ , 0,22%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,24%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,08%  $\text{CaO}$ , 0,14%  $\text{MgO}$ , 0,42% п. п. п.), чистого кварцевого речного песка, содержащего не менее 95—96%  $\text{SiO}_2$ , с минимальной примесью щелочноземельных окислов, а также молотого до размера зерна 1—3 мм оборотного шлака кислого процесса.

При достаточном нагреве кладки рабочего пространства и регенеративной насадки на подину для ошлакования кладки ванны забрасывают кислый дробленый мартеновский шлак. Шлакование ведут до насыщения кладки, потом удаляют избыточный шлак через выпускное отверстие. Дальнейшая работа заключается в нанесении отдельных последовательных слоев из огнеупорной массы, разбрасываемых равномерно по подине. Состав массы отдельных слоев постепенно меняется (табл. 28), причем каждый нанесенный слой проваривают в течение 3—3,5 ч (общее количество слоев равно 24).

После наварки последних трех слоев из чистого песка осуществляют шлакование откосов и подины в течение 2—3 ч до тех пор, пока не образуется лужица из невосприятого подиной шлака.

В Англии широко применяют набивку подины из смеси ганистера с шамотом в пропорции 6:1. Состав материалов, входящих в этом случае в смесь для набивки, приведен в табл. 29.

ТАБЛИЦА 29

Химический состав материалов для набивки подины, %

| Материал           | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | Щело-<br>чи |
|--------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|-------------|
| Ганистер . . . . . | 95,32          | 1,23                    | 0,86                    | Следы        |              |             |
| Шамот . . . . .    | 65,47          | 30,15                   | 2,85                    | 0,70         | 0,40         | 0,31        |

Недостатком набивной подины, выполненной в холодной печи является ее свойство вспучиваться и давать трещины при резком нагреве. Тенденция к росту кварцевых слоев подины связана с происходящим в кварце превращением кремнезема в тридимит и кристобалит, у которых плотность меньше, чем у кварца (плотность кварца 2,65, тридимита 2,32, кристобалита 2,35).

Кислая подина при надлежащем уходе может служить 8 лет и более. Однако уход этот требует большого опыта и более трудоемок, чем уход за основной подиной. Кислую подину ремонтируют чаще. Верхние слои нужно периодически обновлять путем травления и наварки новых слоев, так как в футеровку диффундируют окислы железа, способствующие перерождению кварца в кристобалит.

Способность кислой подины перерождаться и утрачивать свои ценные кислотные свойства вынуждает на практике обновлять поверхностный слой подсыпкой свежего песка после каждого выпуска плавки.

Состояние подины влияет на качество стали в кислом процессе так же, как и состав шлака.

Отметим, что тем же превращениям, что и подина, подвергается в процессе службы динасовый свод печи.

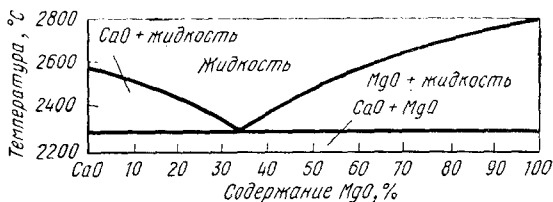


Рис. 81. Диаграмма состояния системы CaO—MgO

*Материалы для наварки (или набивки) основной подины.* Для наварки в этом случае используют доломит (или магнезиальный известняк), химический состав которого выражается формулой  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ . Это достаточно распространенная горная порода, содержащая 30,45% CaO, 21,75% MgO и 47,80%  $\text{CO}_2$ .

Важнейшим компонентом доломита является MgO, содержание которой в сыром доломите должно быть не менее 19% во избежание понижения стойкости подины. Кроме MgO и CaO, содержание примесей в доломите не должно превышать 7%. Наличие  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в известных пределах даже желательно для облегчения процесса спекания наварки. Как видно из фазовой диаграммы системы CaO—MgO (рис. 81), смеси CaO и MgO высокоогнеупорны.

Однако, как показывает диаграмма состояния системы CaO— $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 82), при образовании легкоплавких химических соединений—ферритов кальция—может разрушаться доломитовый под в результате выщелачивания извести.

Доломит для наварки пода всегда обжигают «намертво», причем содержание в нем MgO после обжига поднимается до 35—38% (табл. 30).

ТАБЛИЦА 30

Химический состав доломитов СССР, %

| Доломит                          | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | CaO   | MgO   | $\text{CO}_2$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ |
|----------------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|-------|-------|---------------|----------------------|------------------------|
| Обожженный . . .                 | 3,10           | 3,98                    | 2,18                    | 55,00 | 35,74 | —             | —                    | —                      |
| Сырой . . . . .                  | 1,35           | 2,50                    | 0,29                    | 30,12 | 19,21 | 44,97         | 2,00                 | —                      |
| Обожженный<br>очень чистый . . . | 0,40           | 0,47                    | 2,64                    | 57,40 | 38,90 | —             | 0,18                 | 0,01                   |
| Дважды обожженный . . . . .      | 0,40           | 0,50                    | 7,40                    | 52,40 | 38,68 | —             | —                    | 0,01                   |

Обожженный доломит склонен к гидратации и поэтому его надо применять в свежееобожженном состоянии.

Кроме доломита, для наварки подины применяют магнезит. Основным компонентом магнезита является  $MgCO_3$ , содержащий

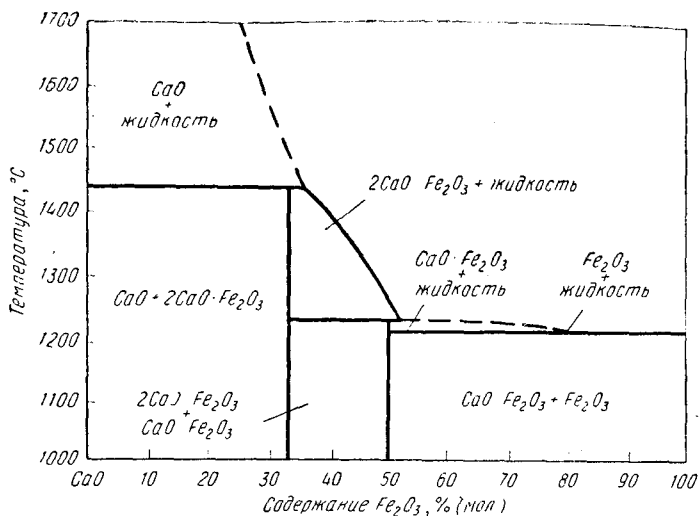


Рис. 82. Диаграмма состояния системы  $CaO-Fe_2O_3$

47,62%  $MgO$  и 52,38%  $CO_2$ . В естественном состоянии магнезит всегда содержит различные примеси (табл. 31).

ТАБЛИЦА 31

Химический состав магнезита, %

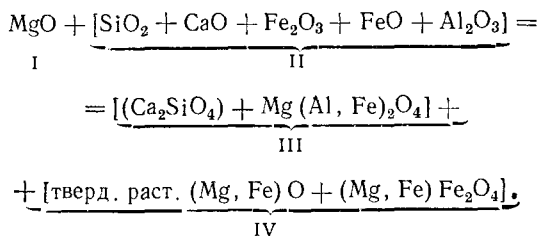
| Магнезит                         | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $CaO$ | $MgO$ | $CO_2$ | $H_2O$ |
|----------------------------------|---------|-----------|-----------|-------|-------|--------|--------|
| Саткинский сырой . . . . .       | { 0,20  | 0,07      | 0,54      | 0,40  | 46,90 | 51,73  | 0,16   |
|                                  | { 0,09  |           |           |       |       |        |        |
| Саткинский обожженный . . . . .  | 1—2,5   | 2—4       |           | 1—2,5 | 92—90 | —      | —      |
| Белорецкий сырой . . . . .       | 5,75    | 4,65      |           | 0,88  | 41,70 | 47,0   |        |
| Катав-Ивановский сырой . . . . . | 3,87    | 2,42      | 0,76      | 2,32  | 40,65 | 48,8   |        |

Магнезитовый порошок завода «Магнезит» состоит из 92—93,5%  $MgO$ , 1,5—3,0%  $Fe_2O_3$ , 0,9—3,0%  $Al_2O_3$ , 1,0—2,5%  $CaO$ , 2,0—2,5%  $SiO_2$ . Для наварки подины к обожженному магнезиту с 92—90%  $MgO$  раньше добавляли немного мартеновского шлака или окалины.

В технологии наварки основной подины произошли коренные изменения после успешных опытов на металлургическом заводе им. А. К. Серова. Вместо ранее применявшихся 14—15 слоев наварки при толщине каждого слоя 15—25 мм и пропитки каждого слоя шлаком в настоящее время на огромном большинстве печей перешли на наварку 1—2 слоев при толщине каждого слоя 150—250 мм. При этом признано рациональным применять только молотый магнезитовый порошок, без какой-либо пропитки шлаком или окалиной.

Наварка основной подины новыми методами обусловила большую экономию времени на эту работу; вместо затрачиваемых ранее на наварку подины 70—140 ч теперь тратят 5—7 ч. От использования шлака или окалины для пропитки магнезитового порошка во время наварки подины отказались потому, что в магнезитовом порошке, кроме периклаза (MgO), присутствуют около 8—10% других окислов (SiO<sub>2</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO), которые и служат основой для образования расплава.

Схема диффузии различных окислов сформировавшегося из примесей шлака в периклаз такая:



- Здесь I — периклаз (главный компонент магнезитового порошка);  
 II — компоненты, присутствующие в магнезитовом порошке, которые при температуре наварки находятся в виде шлаковой фазы, принимающей участие в процессе образования кристаллического сростка;  
 III — компоненты, цементирующие периклаз;  
 IV — периклазовая фаза наварки.

Шлаковая фаза, образовавшаяся из примесей магнезитового порошка, диффундирует в периклаз медленно, что подтверждается фактическими данными. Например, при новом способе наварки подины в монолит превращается не очень толстый слой.

При старых способах наварки подины тонкими слоями и с применением мартеновского шлака с целью ошлаковывания промежуточных слоев основными составляющими цементирующей связи являлись CaMgSiO<sub>4</sub> (монтичеллит), Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (мервенит), сравнительно в небольших количествах Mg<sub>2</sub>FeSiO<sub>5</sub> (оливины), 2(Mg, Ca, Fe)SiO<sub>4</sub> (ферромонтичеллит), Ca(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (алюмоферриты), еще меньше шпинелей MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (благородная шпинель) и форстерита Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Если при современных способах наварки используют в шихте для наварки 12% окалины, то в цементирующей связке присутствуют в основном более тугоплавкий, чем монтичеллит, ортосиликат кальция CaSiO<sub>4</sub>, RO — фаза (Mg, Fe)O и в значительно меньшем количестве все перечисленные выше минералы. По этой причине некоторые металлурги и огнеупорщики считают целесообразным ограничивать количество окалины в навариваемой шихте.



Одним из прогрессивных направлений в улучшении стойкости подины является создание взамен наварки плотного рабочего слоя из магнезитовых порошков путем набивки его специальными вибромашинами и пневмотрамбовками.

### *Влияние огнеупоров на технологию процесса*

На основных мартеновских печах иногда свод выполняют из динасового кирпича, который принимает участие в формировании шлака. Разъедание кремнезема динаса парами закиси железа сопровождается утонением свода и стен на несколько миллиметров за плавку. Кроме того, разъедающее действие оказывает известь, попадающая на свод в виде пыли при завалке.

Разрушительное действие окислов железа увеличивается при продувке ванны кислородом. В среднем для ориентировочных расчетов можно принять, что расход свода в течение плавки составляет  $\sim 0,2\%$  от массы металла.

Кремнезем динаса стекает в шлак и снижает его основность, что вынуждает добавочно расходовать известь. В образовании шлака принимают участие в материалы подины печи. Расход доломита обычно составляет 2,5—3% от массы металла, что обогащает шлак окисью кальция и окисью магния. Магнезитовая подина по сравнению с доломитовой обладает значительно большей прочностью. Расход магнезита на подину составляет 0,7%, а расход магнезитохромита на свод печи 0,15—0,10% от массы металла.

### *Шихтовые материалы*

**Флюсы.** Как в кислом, так и в основном мартеновском процессе в качестве флюса применяют *известняк* или *известь*. Вредными примесями известняка являются двуокись кремния и сера. Двуокись кремния уменьшает содержание свободной СаО в флюсе, бесполезно увеличивая количество шлака. Содержание же серы в известняке существенно влияет на ее содержание в металле, составляя обычно 10—30% всей серы, вводимой в печь с шихтой. Поэтому желательно применять известняки, содержание серы в которых не превышает 0,05—0,08%.

Известняк в шихте служит также хорошим средством механического перемешивания ванны в результате выделения  $\text{CO}_2$ . Возникающее при этом «известковое кипение» улучшает условия теплопередачи и ускоряет вместе с тем процесс фришевания под влиянием кислорода  $\text{CO}_2$ .

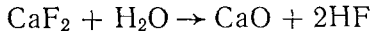
В табл. 32 приведены составы известняков Еленовского месторождения.

Известь, применяемая в периоды кипения и доводки, должна быть в кусках размером 60—120 мм и содержать 86—90% СаО, 2—3%  $\text{SiO}_2$ , 1—3% MgO и не более 0,08% S; хорошая мягкообожженная известь с достаточной пористостью ( $1,7 \text{ г/см}^3$ ) белого цвета.

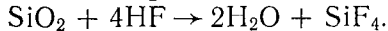
Состав известняков, %

| Известняк | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>2</sub> | П.п.п. |
|-----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------------------------------|-----------------|--------|
| 1         | 2,00             | 0,09                           | 0,27                           | 53,50 | 0,70 | 0,01                          | 0,24            | 42,85  |
| 2         | 0,62             | 0,16                           | 0,22                           | 54,26 | 0,66 | 0,018                         | 0,20            | 43,46  |

Для разжижения чрезмерно густых шлаков применяют *плавиковый шпат*<sup>1</sup>. Разжижающее действие его (90—95% CaF<sub>2</sub> и 3—9% SiO<sub>2</sub>) на шлак сопровождается заметной десульфурацией ванны. Десульфурующее действие CaF<sub>2</sub> объясняется активизацией малоподвижного шлака. На практике установлено разрушающее действие этого флюса на динасовую кладку, что является результатом реакций CaF<sub>2</sub> с парами воды в атмосфере печи:



и воздействия HF на SiO<sub>2</sub> кладки:



Образование SiF<sub>4</sub> обнаруживают по выделению из трубы густого белого дыма и наличию молочного тумана в рабочем пространстве печи.

При основном мартеновском процессе для регулирования жидкоподвижности шлака широко используют *боксит* 6—10% SiO<sub>2</sub>, 25—28% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,8—3,0% TiO<sub>2</sub>, остальное — окислы железа. Разжижающее действие боксита связано с повышением концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаках. Однако действие его по интенсивности уступает действию CaF<sub>2</sub>. Расход боксита, по данным практики, редко составляет более 0,5% от массы металлической садки.

Для увеличения жидкоподвижности шлака при кислом процессе (а иногда и при основном) в шлак добавляют также *шамотный бой*.

*Железная руда* является основным твердым окислителем в мартеновском процессе. Добавление ее в ванну, помимо ускорения выгорания примесей шихты, способствует также ускорению растворения извести.

<sup>1</sup> Плавиковый шпат с прожилками пирита следует отсортировать, так как пирит содержит серу. Для мартеновского процесса в плавиковом шпате должно быть не более 1,5% S.

Химический состав руд, применяемых в мартеновском процессе, приведен в табл. 33.

ТАБЛИЦА 33

Химический состав железных руд, %

| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | MnO  | Mn   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CO <sub>2</sub> | S     | H <sub>2</sub> O | П.п.п. |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|------|------|-------------------------------|-----------------|-------|------------------|--------|
| Месторождение А                |                  |                                |      |      |      |      |                               |                 |       |                  |        |
| 62,25                          | 7,80             | 1,00                           | 0,18 | 0,05 | —    | 0,16 | 0,035                         | —               | —     | —                | 1,80   |
| Месторождение Б                |                  |                                |      |      |      |      |                               |                 |       |                  |        |
| 86,74                          | 2,39             | 1,99                           | 1,21 | 0,21 | 1,99 | —    | 0,009                         | 0,38            | 0,034 | 4,42             | —      |
| Месторождение В                |                  |                                |      |      |      |      |                               |                 |       |                  |        |
| 87,57                          | 5,90             | 3,15                           | 0,80 | 0,69 | —    | 0,08 | 0,064                         | —               | 0,021 | —                | 3,15   |

Содержание двуокиси кремния в железной руде ограничивают, так как при большом ее количестве повышается расход извести и, следовательно, увеличивается количество образующегося шлака. Руда должна быть кусковой с малым содержанием мелочи и большой плотностью для быстрого погружения в шлак. При подаче в завалку пылевой влажной руды могут быть сильные выбросы металла и шлака из печи в период плавления.

Иногда в качестве окислителя применяют прокатную или кузнечную окалину, состав которой приблизительно соответствует соединению Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Примерный состав окалины следующий: 70,50% Fe, 2,50% SiO<sub>2</sub>, 1,0% MnO, 0,04% P, 0,02% S. Окалина ввиду малой плотности растворяется в шлаке, не входя в непосредственный контакт с металлической ванной, и потому по эффективности окислительного действия она уступает железной руде.

Железную руду частично заменяют марганцевой для введения в ванну через шлак недостающего марганца. Составы применяемых в мартеновских печах СССР марганцевых руд приведены в табл. 34.

## Химический состав марганцевых руд, %

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | П.п.п. |
|------------------|--------------------------------|------|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|--------|
| Месторождение I  |                                |      |      |                                |                  |                               |        |
| 6,67             | 2,14                           | 0,87 | 0,24 | 0,03                           | 86,20            | 0,37                          | 3,48   |
| Месторождение II |                                |      |      |                                |                  |                               |        |
| 8,11             | 1,31                           | 3,03 | 1,46 | 2,47                           | 78,98            | 0,45                          | 4,19   |

В последнее время, чтобы избежать применения пылеватых руд, начинают широко применять в мартеновских печах агломерат. При переделе высокофосфористого чугуна был опробован офлюсованный агломерат (41,7% Fe, 9,0% FeO, 34% CaO, 5,2% SiO<sub>2</sub>), что позволило полностью исключить из завалки известняк. Значительное количество FeO в агломерате уменьшало его окислительную способность. Были также опробованы известняково-рудные брикеты, содержащие 37% Fe, 24% CaO, 4% SiO<sub>2</sub>.

Применяемые в мартеновских печах *стальной лом и скрап* не должны быть засорены песком, цементом, серой, свинцом, цинком, оловом и эмалью.

Самым низкосортным является легковесный скрап, покрытый цинком или оловом. В период плавления цинк улетучивается и в виде окиси цинка отлагается на кладке рабочего пространства, в насадках регенераторов или в трубах котлов-утилизаторов, выводя их из строя.

Олово, попадающее в сталь, придает ей свойство красноломкости. Окисление олова и удаление его в шлак очень незначительно. Попадающий с шихтой свинец, расплавляясь уже при низких температурах, вследствие большой плотности собирается на подине, проникает в ее мельчайшие трещины и даже просачивается сквозь подину. С этим свойством свинца связывают случаи ухода металла через подину.

К легковесному скрапу относятся стружка, листовой возврат и т. п. Завалка такого скрапа затягивается, и производительность печи снижается. Для устранения

этого легковесный скрап уплотняют пакетирпрессами, что значительно улучшает условия завалки. Стружку следует отбирать свежую, незаржавленную (во избежание чрезмерного переокисления и насыщения металла газами) и перед употреблением брикетировать. Крупногабаритный лом разрезают ножницами или разбивают копром.

Отходы производства следует тщательно сортировать. Так, отходы автоматных сернистых сталей необходимо тщательно отделять во избежание внесения серы в шихту для качественных сталей.

Основной частью шихты мартеновских печей является *чугун*. На заводах с полным металлургическим циклом, как правило, применяют жидкий чугун. В этих случаях в мартеновских цехах устанавливают миксер, являющийся коллектором и смесителем жидкого чугуна, поступающего из доменного цеха.

В последние годы в новых цехах вместо миксеров используют чугуновозные ковши миксерного типа большой емкости. Иногда чугун перед подачей в мартеновскую печь предварительно обрабатывают каустической содой или известью с алюминиевым порошком для десульфурации.

На заводы, где нет доменного производства, чугун привозят в виде чушек и в этом виде загружают его в мартеновские печи. Однако в определенных случаях экономически оправдано предварительное расплавление чугуна в вагранках.

При применении жидкого чугуна в шихте скрап-процесса во избежание закозления садки необходимо, чтобы введенный в печь шихтовый материал к моменту заливки чугуна был нагрет до температуры, превышающей температуру плавления чугуна.

В каждом частном случае необходимо предъявлять определенные требования к чугуну.

Высококачественный чугун для кислого процесса в настоящее время выплавляют в коксовых доменных печах, причем к содержанию фосфора и серы предъявляют те же требования, как и при выплавке на древесном угле. Например, содержание фосфора колеблется от 0,02 до 0,06% и серы от 0,015 до 0,025% в чугуне с различным содержанием кремния и марганца. В передельном чугуне для основного мартеновского процесса (марки М1, М2) в зависимости от категории, класса и группы в состав его

входит от 0,75% до 1,25% Si, 1,0—1,75% Mn, 0,15—0,30% P, 0,03—0,07% S.

*Роль отдельных элементов чугуна при выплавке стали в мартеновской печи.* На содержание углерода в чугуне разные элементы оказывают различное влияние: карбидообразующие — марганец, хром, ванадий и титан увеличивают его концентрацию, кремний, фосфор и сера уменьшают.

Существенно влияет на ход и экономику мартеновского процесса содержание в чугуне фосфора. Для процесса на кислой подине, где удаление фосфора из металла невозможно, предусматривают минимальное содержание фосфора в чугуне. При этом только в результате того, что в шихту кислых печей вводят 20—30% чугуна от массы всей металлической садки, можно обеспечить в стали кислого процесса 0,015—0,020% P.

В основных мартеновских печах можно переплавлять чугун с любым содержанием фосфора. Однако наиболее выгодно переплавлять в мартеновской печи чугун с содержанием до 0,2% P. При содержании фосфора свыше 1,5% передел чугуна мартеновским процессом также экономически целесообразен: получение ценного побочного продукта — фосфатшлака — делает этот передел рентабельным.

Серя в чугуне — наиболее нежелательный компонент, так как даже при основном мартеновском процессе она удаляется лишь частично. Источниками серы в металле являются чугун, лом, известь, плавиковый шпат.

Кремний, хотя и играет заметную положительную роль в тепловом балансе мартеновского процесса, не должен содержаться в чугуне в избытке, так как в результате его угара уменьшается выход годного.

В современном производстве иногда уменьшают содержание кремния в чугуне, вводя в чугуновозный ковш или на желоб доменной печи окалину, методом «малого форфришевания» или специальной обработкой чугуна в ковше кислородом.

Содержащийся в передельном чугуне марганец расценивают как полезный компонент. Он является десульфуратором чугуна в миксере и способствует десульфурации ванны мартеновской печи. В случае использования маломарганцовистого чугуна недостаток марганца в ванне нередко компенсируют марганцем, восстановленным из шлака, обогащенного марганцевой рудой.

*Ферросплавы.* Все современные процессы производства стали завершаются введением ферросплавов для ее раскисления и легирования. Состав наиболее часто употребляемых ферросплавов приведен в табл. 35.

### *Виды и свойства топлива*

Те виды топлива, которые при сжигании в рабочем пространстве мартеновской печи обеспечивают calorimetricкую температуру горения не менее  $2500^{\circ}\text{C}$ , являются пригодными для отопления мартеновской печи.

Отапливают печь как газообразным, так и жидким топливом. На заводах с полным металлургическим циклом мартеновские печи раньше отапливали смесью коксового и доменного газов предварительно нагретой в регенераторах. Иногда печи отапливают одним коксовым газом. Доменный газ вследствие низкой теплоты горения ( $900\text{—}1100\text{ кал/м}^3$ ) не может служить самостоятельным видом топлива для мартеновской печи.

Высококалорийный природный газ ( $7940\text{—}9000\text{ кал/м}^3$ ) применяют в мартеновских печах, как и коксовый газ ( $3200\text{—}4500\text{ кал/м}^3$ ), в холодном состоянии.

Жидкие виды топлива — мазут и смолу ( $10200\text{—}8700\text{ кал/кг}$ ) перед употреблением подогревают (обычно паром) для улучшения условий распыления в рабочем пространстве форсунками.

Расчет показывает, что применение кислорода для сжигания пылевидного топлива позволит отказаться от нагрева воздуха в регенераторах, т. е. вести сталеплавильный процесс в печи прямоточного типа.

В табл. 36 и 37 приведены составы применяемых в мартеновском производстве основных видов горючего.

Требования, предъявляемые к топливу мартеновской печи:

1. Топливо должно обеспечивать высокую температуру в печи, давать факел пламени с необходимой степенью светимости.

2. С целью экономии целесообразно применять в мартеновском производстве топливо, получаемое в качестве побочного продукта другого производства того же завода или предприятия.

3. Топливо должно быть чистым — содержать в небольших количествах серу в виде сероводорода, сернистого ангидрида или других соединений.

## Химический сос

| Ферросплавы    | Содержание |       |           |           |      |
|----------------|------------|-------|-----------|-----------|------|
|                | Марка      | Mn    | C         | Si        | P    |
| Ферромарганец  | Mn0        | 80,0  | 0,5       | 2,0       | 0,30 |
|                | Mn1        | 80,0  | 1,0       | 2,0       | 0,30 |
|                | Mn2        | 80,6  | 1,5       | 2,5       | 0,30 |
|                | Mn3        | 78,0  | 7,0       | 2,0       | 0,33 |
|                | Mn4        | 76,0  | 7,0       | 2,0       | 0,38 |
| Ферросилиций   | Си90       | 0,5   | —         | 87—95     | 0,04 |
|                | Си75       | 0,7   | —         | 72—78     | 0,05 |
|                | Си45       | 0,8   | —         | 45—50     | 0,05 |
| Силикомарганец | Симн20     | 65    | 1,0       | 20,0      | 0,10 |
|                | Симн17     | 65    | 1,75      | 17,0—19,9 | 0,10 |
|                | Симн14     | 60    | 2,5       | 14,0—16,9 | 0,20 |
| Силикошпигель  |            | 18—24 |           | 9—13      | 0,20 |
| Феррохром      | Хр0000     | —     | До 0,06   | 1,5       | 0,06 |
|                | Хр000      | —     | 0,07—0,10 | 1,5       | 0,06 |
|                | Хр00       | —     | 0,11—0,15 | 1,5       | 0,06 |
|                | Хр0        | —     | 0,16—0,25 | 2,0       | 0,06 |
|                | Хр01       | —     | 0,26—0,50 | 2,0       | 0,06 |
|                | Хр1        | —     | 0,51—1,0  |           | 0,10 |
|                | Хр2        | —     | 1,1—2,0   | 2,5—3,0   | 0,10 |
|                | Хр3        | —     | 2,1—4,0   |           | 0,10 |
|                | Хр4        | —     | 4,1—6,5   | 2,0—5,0   | 0,07 |
|                | Хр6        | —     | 6,6—8,0   |           | 0,07 |
| Ферровольфрам  | В1         | 0,2   | 0,5       | 0,4       | 0,05 |
|                | В2         | 0,4   | 0,8       | 0,5       | 0,08 |
|                | В3         | 0,7   | 0,8       | 1,0       | 0,12 |
| Ферромolibден  | Мо1        | —     | 0,10      | 1,00      | 0,10 |
|                | Мо2        | —     | 0,15      | 1,50      | 0,15 |
|                | Мо3        | —     | 0,20      | 2,00      | 0,20 |
| Феррованадий   | Вд1        | —     | 0,75      | 2,00      | 0,10 |
|                | Вд2        | —     | 0,75      | 3,00      | 0,20 |
|                | Вд3        | —     | 1,00      | 3,00      | 0,25 |

## тав ферросплавов

| элементов, % |    |      |                |    |      |    |     |    |                 |                 |
|--------------|----|------|----------------|----|------|----|-----|----|-----------------|-----------------|
| Cr           | W  | Cu   | S,<br>не более | Mo | Sb   | V  | Al  | Ti | Sn,<br>не более | As,<br>не более |
| —            | —  | —    | 0,03           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| —            | —  | —    | 0,03           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| —            | —  | —    | 0,03           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| —            | —  | —    | 0,03           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| —            | —  | —    | 0,03           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| 0,2          | —  | —    | 0,04           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| 0,5          | —  | —    | 0,04           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| 0,5          | —  | —    | 0,04           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| —            | —  | —    | —              | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| —            | —  | —    | —              | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| —            | —  | —    | —              | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| 65           | —  | —    | 0,03           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| 65           | —  | —    | 0,04           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| 60           | —  | —    | 0,04           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| 60           | —  | —    | 0,04           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| 60           | —  | —    | 0,04           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| 60           | —  | —    | 0,04           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| 60           | —  | —    | 0,04           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| 60           | —  | —    | 0,04           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| 65           | —  | —    | 0,04           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| 65           | —  | —    | 0,04           | —  | —    | —  | —   | —  | —               | —               |
| —            | 70 | 0,25 | 0,08           | —  | —    | —  | —   | —  | 0,10            | 0,05            |
| —            | 70 | 0,30 | 0,10           | —  | —    | —  | —   | —  | 0,15            | 0,08            |
| —            | 65 | 0,30 | 0,10           | —  | —    | —  | —   | —  | 0,20            | 0,08            |
| —            | —  | 0,8  | 0,10           | 55 | 0,05 | —  | —   | —  | 0,05            | —               |
| —            | —  | 1,5  | 0,15           | 55 | 0,08 | —  | —   | —  | 0,08            | —               |
| —            | —  | 2,5  | 0,20           | 55 | 0,10 | —  | —   | —  | 0,10            | —               |
| —            | —  | —    | 0,10           | —  | —    | 35 | 1,0 | —  | —               | 0,05            |
| —            | —  | —    | 0,10           | —  | —    | 35 | 1,5 | —  | —               | —               |
| —            | —  | —    | 0,15           | —  | —    | 35 | 2,0 | —  | —               | —               |



| Ферросплавы           | Содержание |         |         |          |      |
|-----------------------|------------|---------|---------|----------|------|
|                       | Марка      | Mn      | C       | Si       | P    |
| Ферротитан            | Ти1        | —       | 0,20    | 3,50     | 0,05 |
|                       | Ти2        | —       | 0,20    | 5,00     | 0,08 |
|                       | Ти3        | —       | 0,20    | 6,00     | 0,10 |
| Зеркальный чугун      | 3—41       | 20,1—25 | —       | 2,0      | 0,22 |
|                       | 3—42       | 15,1—20 | —       | 2,0      | 0,22 |
|                       | 3—43       | 10—15   | —       | 2,0      | 0,18 |
| Ферросилиций доменный | Фс1<br>Фс2 | 3,00    | 1,2—1,5 | 9,0—13,0 | 0,15 |

ТАБЛИЦА 36

Газообразное топливо, применяемое для отопления мартеновских печей, % (объемн.)

| Топливо  | CO    | CH <sub>4</sub> | C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|--|-------|-----------------|-------------------------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| Генераторный газ из бурого угля                  | 28,50 | 1,90            | 0,20                          | 12,90          | 4,30            | 0,20           | 47,90          |
| Коксовый газ                                     | 6,5   | 25,6            | 2,5                           | 54,5           | 2,0             | 0,6            | 8,3            |
| Колошниковый газ коксовой доменной печи          | 28,0  | 0,65            | —                             | 3,0            | 10,0            | —              | 58,4           |
| Колошниковый газ древесно-угольной доменной печи | 27,00 | 1,40            | —                             | 6,64           | 12,0            | 0,16           | 51,4           |
| Природный газ                                    | —     | 92,40           | 4,2                           | —              | 0,3             | —              | 2,8            |

4. В результате сгорания топлива должно образоваться немного продуктов сгорания на единицу выделяемого тепла.

В целях удовлетворения первого требования при применении топлива, дающего несветящийся или слабо светящийся факел (доменный газ, природный газ и др.), в пламя вводят небольшое количество смолы или мазута. Светимость природного газа можно также повысить его самокарбюрацией.

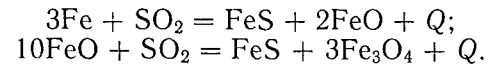
| элементов, % |   |     |             |    |    |   |     |    |              |              |
|--------------|---|-----|-------------|----|----|---|-----|----|--------------|--------------|
| Cr           | W | Cu  | S, не более | Mo | Sb | V | Al  | Ti | Sn, не более | As, не более |
| —            | — | 3,0 | 0,05        | —  | —  | — | 5,0 | 18 | —            | —            |
| —            | — | 3,0 | 0,08        | —  | —  | — | 5,0 | 18 | —            | —            |
| —            | — | 4,0 | 0,10        | —  | —  | — | 8,0 | 18 | —            | —            |
| —            | — | —   | 0,03        | —  | —  | — | —   | —  | —            | —            |
| —            | — | —   | 0,03        | —  | —  | — | —   | —  | —            | —            |
| —            | — | —   | 0,03        | —  | —  | — | —   | —  | —            | —            |
| —            | — | —   | 0,04        | —  | —  | — | —   | —  | —            | —            |

ТАБЛИЦА 37

Жидкое топливо, применяемое для отопления мартеновских печей, % (по массе)

| Топливо     | C    | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | S   | H <sub>2</sub> O | Плотность по отношению к плотности воды |
|-------------|------|----------------|----------------|----------------|-----|------------------|---|
| Смола . . . | 89,0 | 5,3            | 1,3            | 1,7            | 0,5 | 2,2              | 1,15                                    |
| Мазут . . . | 85,3 | 11,2           | 0,4            | 0,4            | 0,6 | 1,5              | 0,95                                    |

Носителями серы в газе являются SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S. Сера переходит из газа в металл главным образом в период плавления скрапа, сопровождающегося образованием окалины (FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), что вызывает реакцию:



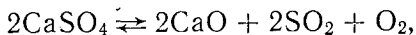
Образовавшийся сульфид железа распределяется между шлаком и расплавом согласно закону распределения. Таким образом, наличие серы в газах рабочего пространства печи может значительно повлиять на общее содержание серы в ванне.

При производстве высококачественной стали не следует допускать применения газа, содержащего серы больше 2—3 г/м<sup>3</sup>.

При этом следует учитывать частичное оседание серы из газа в насадках регенераторов. Наблюдениями установлено, что до 20—30% всей серы газа не достигает рабочего пространства, если газ нагревают в регенераторе.

Механизм обессеривающего действия насадок можно объяснить следующим образом. Серу в насадках газовых камер обнаруживают лишь после того, как насадка некоторое время работала. На кирпичах такой насадки всегда можно обнаружить некоторое количество осевших  $\text{CaO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При поступлении в насадки газа, содержащего  $\text{H}_2\text{S}$ , образуются сульфиды  $\text{FeS}$  и  $\text{CaS}$ .

При прохождении через те же насадки после перекидки клапанов дымовых газов окислительного характера сульфиды переходят в сульфаты  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$ . Однако господствующая в камерах высокая температура приводит к их немедленному распаду, например



в результате чего часть серы уходит в дымовую трубу.



## ГЛАВА XIII

### СУЩНОСТЬ МАРТЕНОВСКОГО ПРОЦЕССА

Выплавка из металлической шихты стали заданной марки является задачей мартеновского процесса. Состав металлической части шихты может изменяться от 100% чугуна до 100% стального возврата, причем чугунная составляющая может поступать в печь и в жидком и в твердом состоянии. Необходимость расплавления твердой части шихты и нагрева металла до температуры, превышающей его точку плавления примерно на  $100^\circ\text{C}$ , а также покрытие тепловых потерь холостого хода печи требуют подвода внешнего тепла. В современных печах расход тепла колеблется в широких пределах — от 700 до 1500 ккал/кг выплавляемой стали. При применении кислорода для интенсификации мартеновского процесса расход тепла значительно меньше.

Воздух подают в печь в количестве, превышающем теоретически необходимое для полного горения топлива.

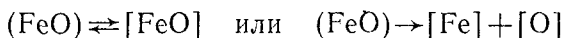
Это обуславливает создание окислительной атмосферы в мартеновской печи. Наряду со свободным кислородом в газовом потоке (0,5—0,8%) содержатся окислительные компоненты дымового газа: 10,0—18,0%  $\text{CO}_2$  и 9,0—15,0%  $\text{H}_2\text{O}$ . Частично эти трехатомные газы при температурных условиях рабочего пространства диссоциируют и отдают кислород жидкой металлической ванне.

Воздействие окислительной газовой среды на металл начинается еще в процессе завалки шихты. Одновременно с железом окисляются входящие в состав шихты примеси. Нелетучие их окислы вместе с окислами железа и флюсами переходят в образующийся шлак. В формировании его принимают также участие вносимые с чугуном и скрапом песок, земля, огнеупоры, продукты оплавления кладки и износа пода рабочего пространства.

### *Система газ — шлак — металл*

В рабочем пространстве мартеновской печи существует постоянный резкий перепад давления кислорода между газовой и металлической фазами. При полном сжигании топлива давление кислорода над ванной в среднем едва ли бывает ниже  $10^{-2}$  ат. Эта величина немного ниже упругости диссоциации чистой  $\text{F}_3\text{O}_4$  при  $1600^\circ\text{C}$ , но гораздо больше упругости диссоциации  $\text{FeO}$ , насыщающей чистое железо (около  $10^{-8}$  ат), и еще выше (от  $10^{-9}$  до  $10^{-10}$  ат), когда в ванне имеется некоторое количество углерода. Отсюда следует, что разность давлений кислорода между газовой и металлической фазами достигает  $10^{-8}$  ат; это создает условия для непрерывного потока кислорода из газовой фазы через шлак к металлу.

Приближение к равновесию системы газ — шлак — металл в условиях мартеновского процесса находится в зависимости от скорости перехода кислорода (в виде  $\text{FeO}^*$ ) из шлака в металл:




---

\* Принимается условно. Некоторые металлурги считают, что кислород растворяется в металле в виде  $\text{FeO}$ , а не в атомарном состоянии. Они мотивируют это следующими соображениями: 1) при  $1600^\circ\text{C}$  уже при неизмеримо низких давлениях кислорода появляется жидкая фаза; 2) растворимость кислорода растет с повышением температуры, что противоречит растворимости газообразных веществ. Согласно современным представлениям, железо и кислород находятся в металле в ионной форме. Обычно для металла закись железа считают в атомарной форме  $[\text{O}]$ .

в зоне контакта шлакового слоя с металлом, что зависит от того, в состоянии движения или покоя находятся соприкасающиеся жидкие массы, а также от величины их контактной поверхности. При интенсивном перемешивании металла со шлаком достигаются очень большие скорости реакции между этими фазами.

Основной задачей сталевара является создание такого шлакового режима, который обеспечивал бы и необходимую скорость окисления примесей, и удержание в шлаке окислов тех элементов, присутствие которых в металле нежелательно.

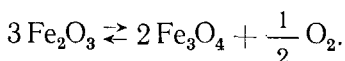
Металл после расплавления по содержанию в нем компонентов еще далек от заданного состава стали и не нагрет до требуемой температуры. Поэтому вслед за периодом расплавления следует период фришевания (кипения), в течение которого осуществляется дальнейшее окисление компонентов ванны и ее нагревание.

#### *Источники кислорода для окисления примесей в мартеновской ванне*

При выплавке стали скрап-процессом расход кислорода на фришевание не превышает 3,5% от массы металлической садки, а при скрап-рудном процессе достигает 8% и более. Этим определяется значимость окислительных свойств шлака, от которых зависит скорость процесса фришевания. Кислород поступает из атмосферы печи и из окислов шихты.

Окислительные свойства шлака приобретает уже в процессе своего формирования, аккумулируя поступающие из скрапа высшие окислы железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). В результате этого шлак является передаточным звеном в процессе окисления в системе газовая фаза — шлак — жидкий металл.

Передача кислорода шлаком показана на рис. 83.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  является окислом, обладающим высокой упругостью диссоциации. Уже при температуре  $1383^\circ\text{C}$  окись железа в большой степени переходит в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с освобождением части кислорода:



Кроме свободного кислорода, в газах рабочего пространства всегда содержится  $\text{CO}_2$  и водяные пары  $\text{H}_2\text{O}$ , являющиеся окислителями. При разложении известняка

также образуется  $\text{CO}_2$ , которая, проходя через металл в газовую атмосферу печи, выполняет роль окислителя.

Зарождающаяся окись железа на поверхности раздела газ — шлак, диффундируя через шлак, реагирует с жидким железом на поверхности шлак — металл, вос-

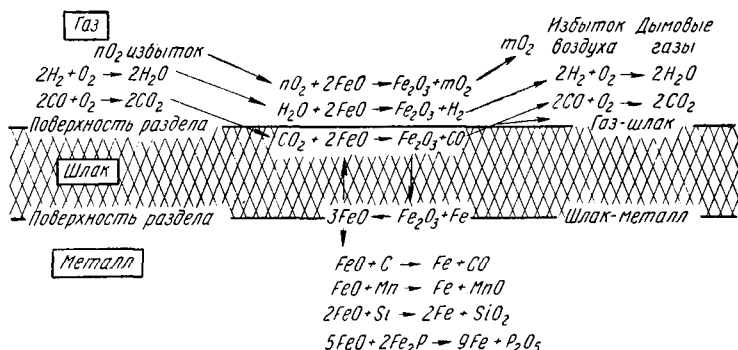


Рис. 83. Схема передачи кислорода от газовой фазы к ванне печи

становливаясь до  $\text{FeO}$  и обогащая шлак этим окислом. Следовательно, на поверхности шлак — металл будет минимальная концентрация  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в шлаке. Таким образом, возникает непрерывный цикл реакций окисления  $\text{FeO}$  до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  газами, омывающими поверхность шлака сверху, и одновременно в результате реакции



граница раздела шлак—металл обогащается закисью железа.

Растворяясь и в металле и в шлаке, закись железа распределяется между ними по закону распределения Нернста. Следует, однако, учитывать, что вышеуказанное положение относится лишь к свободной закиси железа в шлаке, т. е. не связанной в химическое соединение. В соответствии с коэффициентом распределения обогащение шлака закисью железа вызывает переход кислорода в металл. Этим определяется исключительная роль закиси железа в процессе фришевания мартеновской ванны. Например, при плавках со значительным количеством жидкого чугуна в шихте требуется добавлять много железной руды, кислород который окисляет примеси металла. Железо восстановленной части руды переходит в металл, отчего увеличивается выход стали. Од-

нако в условиях окислительной атмосферы рабочего пространства мартеновской печи восстановление руды в силу законов равновесия не может быть полным и обычно не превышает 90—92%, а чаще бывает ниже.

### *Расход кислорода на плавку*

*Скрап-процесс.* Температура, до которой должен быть нагрет металл при выпуске из мартеновской печи, зависит от его химического состава, в первую очередь от содержания углерода. Для низкоуглеродистой стали эта температура обычно близка к 1600° С.

Можно принять, что при скрап-процессе за период от полного расплавления до выпуска должен быть обеспечен подъем температуры ванны примерно на 300 град. В основном необходимое повышение температуры обеспечивают сжиганием топлива в рабочем пространстве печи.

При нормальной тепловой работе печи расход кислорода на окисление примесей при скрап-процессе обычно колеблется от 60 до 70% от общей потребности кислорода на плавку.

Из этого расхода кислорода около 70% приходится на окисление углерода. Окисление этого элемента — важнейший фактор мартеновского процесса, и поэтому правильный подбор шихты определяется главным образом концентрацией этого элемента к моменту расплавления ванны.

Для печей термически мощных, совершенных по конструкции и отапливаемых высококалорийным топливом содержание углерода в шихте может быть меньшим, чем для печей устаревшей конструкции, долго проработавших или работающих на горючем с низкой теплотой сгорания.

Процесс окисления углерода в кислой печи протекает значительно медленней, чем в основной печи. В связи с этим, как правило, расход чугуна для кислой печи ниже, чем для основной.

*Скрап-рудный процесс.* Этот процесс применяют на заводах, располагающих жидким доменным чугуном. Расход чугуна при этом составляет обычно более 55% от металлической части шихты. Для ускорения реакций окисления примесей в ванне в печь добавляют железную руду и окалину. Отдавая свой кислород примесям ванны, окислы железа руды восстанавливаются до ме-

таллического железа и частично до закиси железа, обогащая шлак этим окислом. Так как в шихту добавляют много железной руды (15—20% от массы металлической шихты), вариант плавки с добавлением большого количества жидкого чугуна в шихту называют скрап-рудным или рудным процессом.

В этом процессе роль газовой среды значительно снижается по сравнению со скрап-процессом, так как скрап при этом процессе подвергается воздействию атмосферы печи относительно короткое время. Для расчета можно принять, что из газовой среды поступает 30—40%  $O_2$  от общего кислорода, необходимого на плавку.

### *Реакции окисления и восстановления примесей в мартеновской ванне*

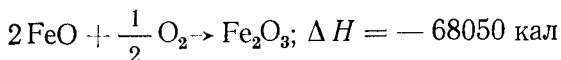
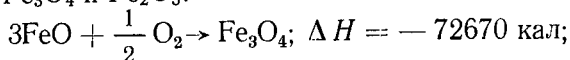
Точно так же, как и в конвертерных процессах, законам физической химии подчиняется взаимодействие шлака с металлом и в ванне мартеновской печи, где условия для достижения равновесия еще более благоприятные.

Практические данные подтверждают, что распределение большинства участвующих в реакциях компонентов (Mn, Cr, Si, P и S) — между металлом и шлаком при определенных условиях весьма близко к состоянию равновесия.

*Окисление и восстановление железа.* При расплавлении металлической части шихты окисляется поверхностный слой, и образуются окислы железа по следующей схеме:  $Fe \rightarrow FeO$ ,  $FeO \rightarrow Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ , а также окисляются содержащиеся в металле примеси — C, Si, Mn, P с образованием их окислов CO,  $SiO_2$ , MnO,  $P_2O_5$ . Таким образом, с самого начала периодов завалка — плавление начинается формирование шлака с высоким содержанием окислов железа. Руда, принимающая участие в формировании шлака скрап-рудного процесса, повышает степень железистости шлака в первичной стадии процесса.

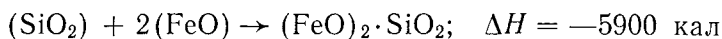
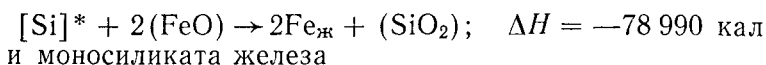
По мере образования жидкой ванны металл поглощает кислород из шлака, так как свободная часть FeO шлака распределяется в соответствии с законом распределения между металлом и шлаком. Переход кислорода из шлака в металл ( $FeO \rightleftharpoons [FeO]$ ) является важнейшим фактором, определяющим весь ход процесса.

Положительный тепловой эффект реакций образования  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :



позволяет считать, что чем ниже температура в период плавления шихты, тем больше может быть в шлаке окислов железа. Но отсюда не следует, однако, делать вывод, что и металл будет более обогащен кислородом, так как растворимость его в металле снижается вместе с температурой, а распределение кислорода между шлаком и металлом также зависит от температуры.

*Окисление и восстановление кремния.* В основной печи кремний из расплава окисляется почти целиком еще при низкой температуре в период плавления. После расплавления содержание его в ванне обычно бывает незначительным. Образование  $\text{SiO}_2$  по реакции



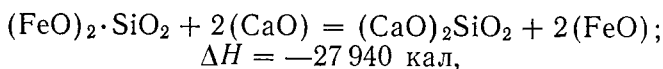
играет существенную роль в формировании шлаков начальной стадии процесса и в зависимости от содержания кремния в шихте имеет определенное значение в тепловом балансе процесса.

Условие равновесия реакции со шлаком выражается уравнением

$$\lg K_{\text{Si}} = \lg \frac{(a_{\text{SiO}_2})}{[\% \text{Si}](a_{\text{FeO}})^2} = \frac{18360}{T} - 6,68.$$

Низкая активность кремнезема в основном шлаке определяет быстрое снижение концентрации кремния в металле.

В дальнейшем  $\text{CaO}$  по мере растворения в шлаке, как более сильное основание, вытесняет  $\text{FeO}$  из силиката:



создавая прочный силикат кальция и освобождая  $\text{FeO}$ .

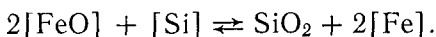
---

\* Символика условна. В действительности кремний находится в жидкой стали в виде соединения  $\text{FeSi}$ .



Так как в основных шлаках  $\text{SiO}_2$  находится в связанном состоянии, то для основного процесса реакцию окисления кремния следует считать практически необратимой. В течение основного процесса кремний никогда не восстанавливается.

Совершенно иное положение при кислом процессе. В этом случае содержание кремния в ванне не опускается ниже 0,02%. Насыщенные кремнеземом шлаки и высококремнеземистый материал подины создают условия, благоприятные для обратного направления реакции, когда с повышением температуры ванны возникает эндотермическая реакция восстановления кремния железом:



В выражении константы этой реакции

$$K = \frac{[\text{SiO}_2]}{[\text{Si}] \cdot [\text{FeO}]^2} \text{ или } K = \frac{[\text{SiO}_2]}{[\text{Si}] \cdot [\text{O}]^2}$$

концентрацию  $\text{SiO}_2$ , практически нерастворимого в железе, можно принять равной единице. Тогда

$$K = \frac{1}{[\text{Si}] [\text{FeO}]^2} \text{ или } K'_{\text{Si}} = [\text{Si}] \cdot [\text{FeO}]^2 \text{ (или } [\text{Si}] [\text{O}]^2)$$

При теоретическом подсчете этой константы для температуры  $1600^\circ\text{C}$  и экспериментальном определении получили различные результаты: константа, полученная в результате теоретического подсчета, составила  $0,56 \cdot 10^{-4}$ , а на основании экспериментального определения она была равна  $7,1 \cdot 10^{-4}$  и  $1,65 \cdot 10^{-4}$ .

Причиной этого расхождения являются трудности экспериментальных определений константы при очень низких концентрациях элементов, когда точность перестает быть надежной.

Как видно из диаграммы (рис. 84), значение константы  $[\text{Si}] [\text{FeO}]^2$  претерпевает значительные изменения с увеличением температуры.

Так, при температуре  $1500^\circ\text{C}$   $K_{\text{Si}} \cdot 10^{-4}$  составляет 2,7; при  $1600^\circ\text{C}$  7,1; при  $1680^\circ\text{C}$   $K_{\text{Si}} \cdot 10^{-4}$  равно 21,0.

Восстановителем кремния в условиях кислого мартеновского процесса может быть также и марганец, свойства которого близки к свойствам железа, а в шлаках кислого процесса  $\text{MnO}$ , как и  $\text{FeO}$ , связана с  $\text{SiO}_2$  в аналогичные соединения.

Однако роль марганца как восстановителя не может быть значительной, так как его концентрация в ванне кислого процесса обычно мала. Роль марганца заметна лишь при введении его в ванну для ее раскисления.

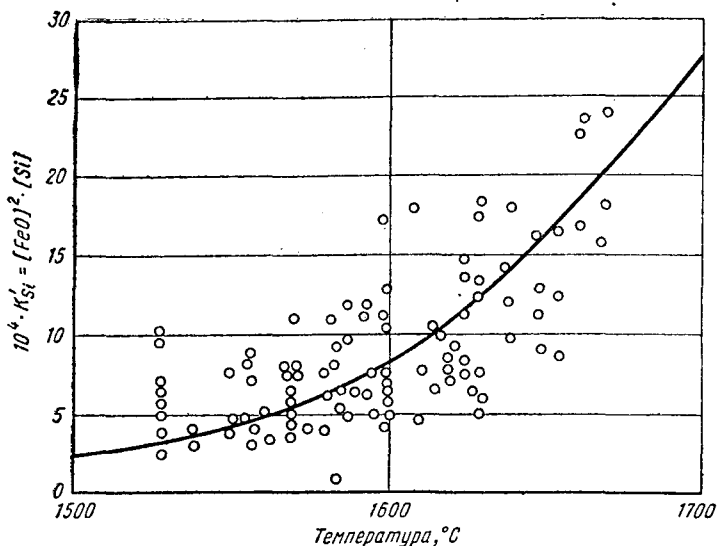
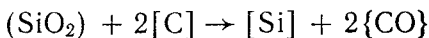
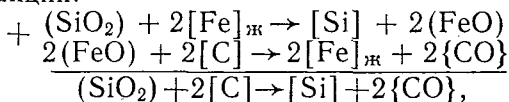


Рис. 84. Зависимость константы равновесия  $K'_{Si}$  от температуры

При горячем ходе кислого процесса восстановление кремния всегда проходит интенсивно. Определить, непосредственно ли восстанавливается кремний углеродом:



или роль углерода лишь косвенная и восстановление кремния является результатом одновременного течения двух реакций:

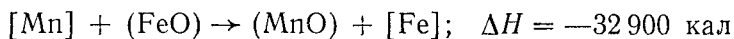


пока невозможно.

Восстановление кремния железом возможно только в том случае, когда концентрация кислорода в стали ничтожно мала.

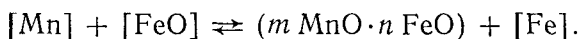
*Окисление и восстановление марганца.* Марганец легко окисляется как при кислом, так и при основном мар-

теновском процессе. При этом экзотермическая реакция окисления марганца

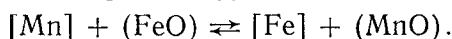


протекает в кислой печи и полнее, и интенсивнее, так как продукт ее  $\text{MnO}$  тотчас же полностью переходит в связанное состояние (силикаты), если не считать той доли, которая находится в шлаке в свободном состоянии в результате диссоциации силикатов.

В настоящее время доказано, что  $\text{MnO}$  практически нерастворима в металле. Однако способность ее сплавляться в легкоплавкие сплавы с закисью железа, выпадающие из раствора в виде шлаковой фазы, позволяет записать реакцию окисления марганца растворенным в металле кислородом так:



Кроме того, так как реакция окисления марганца может осуществляться на контактной поверхности металла и шлака и является также экзотермической, то она может быть выражена уравнением



Условие равновесия реакции со шлаком выражается уравнением

$$\lg K_{\text{Mn}} = \lg \frac{(a_{\text{MnO}})}{[\% \text{Mn}](a_{\text{FeO}})} = \frac{6440}{T} - 2,95.$$

На основании практических исследований можно сделать вывод, что реакция окисления марганца в мартеновской печи легко достигает состояния равновесия, после чего окислительный процесс сменяется восстановительным.

Экспериментальное изучение зависимости константы равновесия этой реакции на различных плавках

$$K_{\text{Mn}} = \frac{(\text{MnO}) [\text{Fe}]^*}{(\text{FeO}) [\text{Mn}]}$$

показывает уменьшение  $K_{\text{Mn}}$  с повышением температуры и, следовательно, возрастание концентрации  $[\text{Mn}]$  в

---

\* Константа написана без учета активности  $\text{MnO}$  и  $\text{FeO}$  в шлаке. Активности  $\text{FeO}$  и  $\text{MnO}$  в основных шлаках с основностью 2,5 и выше можно считать равными единице.

металле (рис. 85). Отсюда следует, что восстановление марганца является показателем горячего хода плавки или пирометром процесса.

Обратимость окислительной реакции марганца неодинакова для основного и кислого процессов. Но все

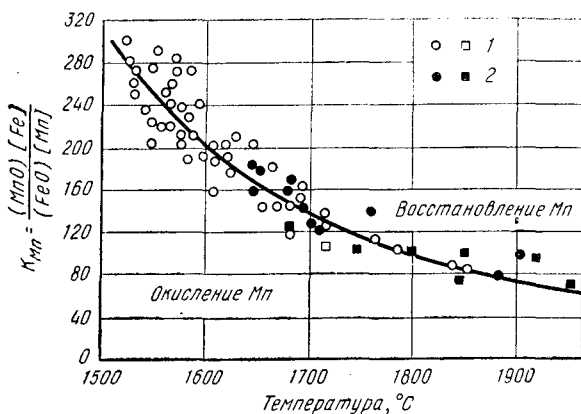
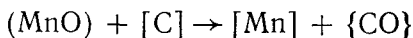


Рис. 85. Зависимость константы равновесия  $K_{Mn}$  от температуры:

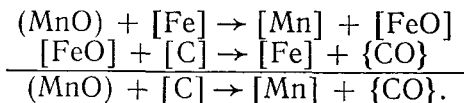
1 — Mn в металле; 2 — MnO в шлаке

же восстановление марганца, легко возникающее в основной печи, осуществляется и в кислой печи и обычно протекает параллельно с процессом восстановления кремния.

Восстановителем марганца, кроме железа, является углерод ванны. Восстановление углеродом может осуществляться двумя путями: непосредственным взаимодействием с углеродом на контактной поверхности шлак—металл

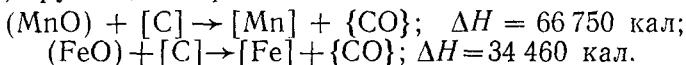


или, скорее, при помощи двух одновременно протекающих реакций:

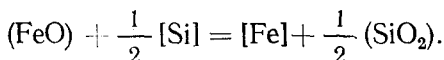


Однако реакция непосредственного взаимодействия углерода и MnO шлака проходит успешно лишь при значительных концентрациях MnO в шлаке и относитель-

но низких концентрациях в нем FeO, причем эта реакция протекает, как видно из сопоставления тепловых эффектов, труднее, чем реакция восстановления FeO:



Наконец, в кислом процессе роль восстановителя марганца может принадлежать также и восстанавливающемуся кремнию:



Обозначая через  $K_1$  и  $K_2$  соответствующие константы реакций, получаем:

$$\text{FeO} \cdot \text{Mn} \cdot K_1 = \text{Fe} \cdot \text{MnO};$$

$$\text{FeO} \cdot \sqrt{\text{Si}} \cdot K_2 = \text{Fe} \sqrt{\text{SiO}_2}.$$

Исключая Fe и FeO путем деления, имеем

$$\sqrt{\text{Si}} = \frac{K_1 \text{Mn}}{K_2 \text{MnO}} \sqrt{\text{SiO}_2}.$$

Так как содержание  $\text{SiO}_2$  в шлаках кислого процесса можно считать близким к 50%, приходим к заключению, что  $[\sqrt{\text{Si}}]$  изменяется прямо пропорционально  $\text{Mn}/\text{MnO}$ . Проверка подтверждает это (рис. 86).

Повышая концентрацию MnO в шлаке введением в шихту марганцевой руды и повышая температурный режим, создают условия, необходимые для восстановительной реакции марганца.

*Окисление и восстановление фосфора.* Фосфор в большинстве случаев является нежелательным компонентом в стали. Только для немногих видов сталей специального назначения фосфор применяют как легирующую добавку.

Большая часть фосфора в твердом металле находится в виде фосфидов  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{FeP}$ ,  $\text{FeP}_2$ .

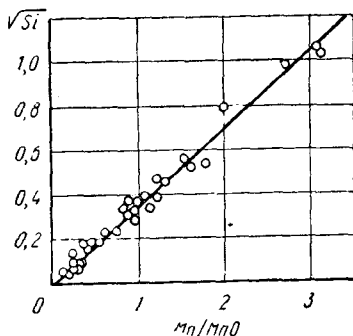
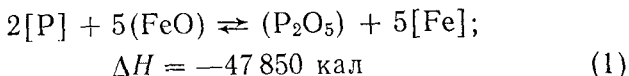


Рис. 86. Зависимость между величиной  $\sqrt{\text{Si}}$  и отношением  $[\text{Mn}] : (\text{MnO})$

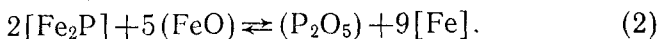
Диаграмма состояния жидкой системы Fe—P пока изучена недостаточно. При рассмотрении явлений, происходящих в жидкой ванне, считают, что весь фосфор находится в виде фосфида Fe<sub>2</sub>P, и поэтому представление о процессе дефосфорации базируется на предположении о существовании этого фосфида железа, реакция образования которого следующая:



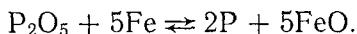
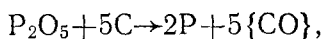
Уже при низких температурах жидкой ванны дефосфорация протекает по реакции (условная символика)



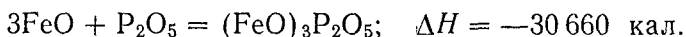
или



Вправо она проходит с выделением тепла и со связыванием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в шлаке в химически прочное соединение во избежание возникновения обратной реакции. В свободном состоянии P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в шлаке существовать не может, так как окисел этот неустойчив при высоких температурах. При отсутствии более сильных восстановителей восстановителем служит углерод или железо:



Возможно образование фосфатов железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 3FeO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, не обладающих, однако, значительной устойчивостью, о чем можно судить по тепловому эффекту реакции их образования. Важнейшим из них для мартеновского процесса является фосфат железа, образующийся по реакции



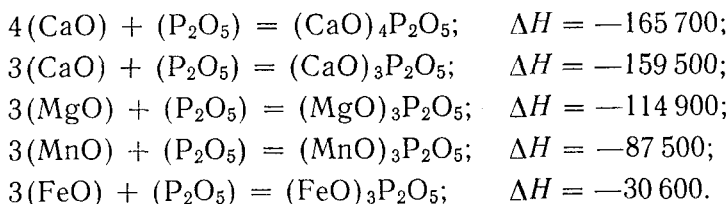
При основном мартеновском процессе при температурных условиях плавки нельзя рассчитывать на дефосфорацию в результате образования трифосфата железа.

Это непрочное соединение удаляют из печи при скачивании шлака, теряя при этом значительное количество железа. Этот способ широко используют в скрап-рудном процессе и скрап-процессе.

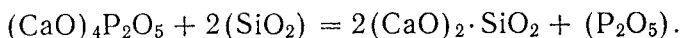
В настоящее время можно считать установленным, что основная дефосфорирующая роль в сталеплавиль-

ных процессах принадлежит CaO при условии наличия в шлаке FeO в определенном с CaO соотношении.

Из всех компонентов основного мартеновского шлака CaO дает с P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> наиболее прочный окисел. Этот вывод можно сделать, рассмотрев тепловые эффекты образования соединений, кал;



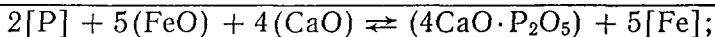
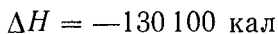
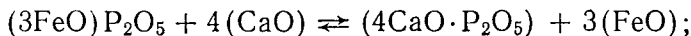
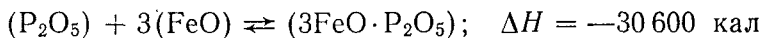
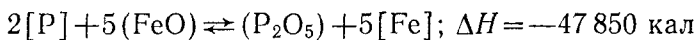
Прочная связь CaO с P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> может быть нарушена углеродом или присутствием свободной SiO<sub>2</sub>:



Поэтому необходимым условием дефосфорации является наличие в шлаке CaO в таком количестве, которое обеспечивает образование и (CaO)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, и (CaO)<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>, и еще некоторого избытка CaO.

Количество CaO в шлаке должно также обеспечивать образование и других минералогических соединений, например CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (феррит кальция), CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (алюминат кальция).

Учитывая, что стойкое соединение (CaO)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> может образовываться лишь при стадийном связывании фосфора, реакцию дефосфорации можно написать в виде суммы реакций:



Так как окисление P и ошлакование его окисла сопровождается выделением большого количества тепла, то исходя из принципа Ле-Шателье, считают полезным в период дефосфорации ванны уменьшать расход подаваемого в печь топлива.

Условия равновесного распределения фосфора между металлом и шлаком выражают уравнением

$$\lg K_P = \lg \frac{(a_{\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_6})}{[\text{P}]^2 (a_{\text{FeO}})^5 (a_{\text{CaO}})^4} = \frac{40067}{T} - 15,06.$$

Выражение константы позволяет сделать следующие выводы:

1. Содержание в металле остаточного фосфора находится в зависимости от количества  $\text{P}_2\text{O}_5$  в шлаке. Следовательно, чем выше содержание фосфора в шихте, тем труднее дополучить малые его концентрации в металле.

2. Содержание остаточного фосфора в металле тем меньше, чем выше концентрация в шлаке  $\text{FeO}$  и  $\text{CaO}$ .

Понижение температуры процесса также благоприятствует очищению металла от фосфора (так как значение константы  $K'_P$  уменьшается с понижением температуры). Однако эти выводы, основанные на термодинамике процесса, условны: достижение высокой основности шлака в результате добавки  $\text{CaO}$  возможно лишь при повышении температуры процесса, так как для дефосфорации нужны жидкоподвижные шлаки.

При данном содержании  $\text{MnO}$  и  $\text{MgO}$  в шлаке повышение его основности в результате добавки  $\text{CaO}$  ограничивают, так как если сумма  $(\% \text{CaO} - \% \text{MgO} + \% \text{MnO}) = 60\%$ , то это приведет к образованию гетерогенных шлаков. Поэтому даже при двукратном скачивании шлака концентрация  $\text{CaO}$  в конечных шлаках не должна превышать 45—48%.

В одном исследовании было показано, что соотношение концентраций  $\text{CaO}$  и  $\text{FeO}$  в дефосфорирующих шлаках не может быть произвольным: на опытных кривых обнаруживают определенные максимумы величины  $\% (\text{P}_2\text{O}_5) / \% [\text{P}]$  в зависимости от  $(\text{FeO})$  шлака, причем эти максимумы поднимаются с увеличением основности шлака (рис. 87).

Влияние  $\text{MnO}$  в шлаке на процесс дефосфорации показано на рис. 88. Видно, что увеличение количества  $\text{MnO}$  в шлаке приводит к снижению максимума кривых зависимости константы дефосфорации от концентрации  $\text{FeO}$  в шлаке, причем значения максимумов (332, 274 и 228), равных соответственно 1,5; 5,5 и 11,0%  $\text{MnO}$ , пропорциональны соответствующим концентрациям 49, 43



и 41% CaO. Это позволяет заключить, что MnO влияет на дефосфорацию как простой разбавитель шлага.

Что же касается  $Al_2O_3$ , то повышение его концентрации в шлаке влечет за собой уменьшение коэффициента распределения  $\% (P_2O_5) / \% [P]$ , что связано, по-види-

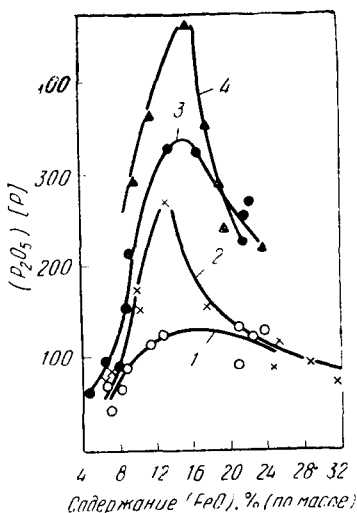


Рис. 87. Зависимость коэффициента распределения  $(P_2O_5) : [P]$  от основности шлага CaO : SiO<sub>2</sub>:

1 — основность 2,4; 2 — 2,8; 3 — 3,5; 4 — 4,0

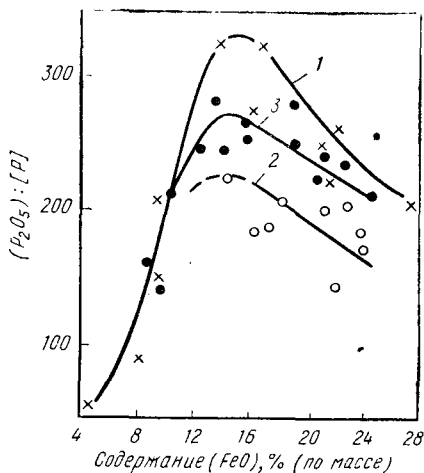


Рис. 88. Влияние (MnO) на коэффициент распределения  $(P_2O_5) : [P]$ :

1 — 1,5% MnO; 2 — 11% MnO; 3 — 5,5% MnO

мому, с образованием алюмината кальция. Следовательно, роль  $Al_2O_3$  аналогична роли  $SiO_2$ .

Установлено, что коэффициент распределения  $\% (P_2O_5) / \% ([P])$  возрастает с увеличением содержания FeO при данной концентрации CaO в шлаке.

Некоторые ученые считают, что дефосфорация будет проходить успешней при наличии свободной CaO в шлаке. Ортосиликат кальция способен диссоциировать по реакции  $(4CaO \cdot 2SiO_2) \rightleftharpoons 2CaO \cdot 2SiO_2 + 2(CaO)$ , что обеспечивает, по их мнению, всегда наличие свободной (CaO) в шлаке. В качестве индекса дефосфорации они предложили величину  $(4CaO \cdot P_2O_5) : [\% P]^2 = 100$ , входящую в выражение константы равновесия.

Оксиды MnO и MgO способствуют дефосфорации

наравне с  $\text{CaO}$ , а  $\text{CaF}_2$  не оказывает влияния на константу равновесия, образуя комплексное соединение  $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaF}_2$ . Его полезное действие состоит только в том, что он повышает растворимость  $\text{CaO}$  в шлаке. Косвен-

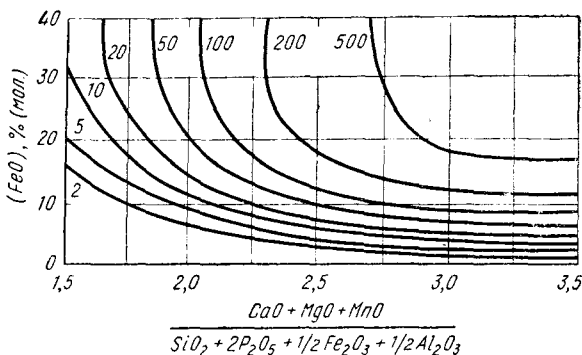


Рис. 89. Зависимость индекса дефосфорации от основности шлака и содержания  $(\text{FeO})$  (цифры на кривых — индекс дефосфорации)

ное положительное влияние  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на дефосфорацию аналогично действию  $\text{CaF}_2$ .

На рис. 89 представлена зависимость индекса дефосфорации, где на оси абсцисс отложена основность шлака в виде

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO}}{\text{SiO}_2 + 2\text{P}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3},$$

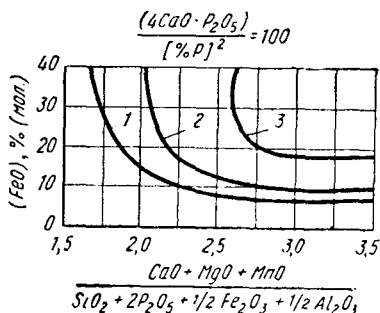


Рис. 90. Зависимость индекса дефосфорации от температуры, °С:

1 — 1550; 2 — 1600; 3 — 1650

а на оси ординат — содержание  $\text{FeO}$  (в молярных долях).

Из диаграммы видно, что повышение основности шлака в результате добавки  $\text{CaO}$  оказывает эффективное влияние на дефосфорацию только до основности 2,75 — 3,00. Дальнейшая дефосфорация возможна только при повышении концентрации  $\text{FeO}$  в шлаке.

Влияние на дефосфорацию температуры процесса изображено на рис. 90.

Из диаграммы видно, что при понижении температуры на  $100^{\circ}\text{C}$  получают ту же степень дефосфорации при значительно меньшей основности. Этот вывод можно сделать на основе пудлингового процесса, при котором дефосфорацию, равную 75—85%, получали при полном отсутствии  $\text{CaO}$  и только в результате повышения содержания  $\text{FeO}$  в шлаке.

Хорошее совпадение с практическими данными по дефосфорации дает аналитическая зависимость константы равновесия от температуры;

$$\lg K = \lg \frac{[\Sigma P]^2 (\text{FeO})^5 (\text{CaO})^4}{(\Sigma P_2\text{O}_5)} = \frac{51875}{T} + 33,16.$$

В этом уравнении ( $\text{FeO}$ ) и ( $\text{CaO}$ ) принимают как «свободные» концентрации.

Для проверки возможной концентрации фосфора в металле при равновесии со шлаком данной температуры удобно пользоваться номограммой (рис. 91), построенной по данным константы равновесия:

$$\lg K = \lg \frac{[P]^2 (\text{Fe})^5 B}{P_2\text{O}_5} = -\frac{24000}{T} + 3,62.$$

Здесь

$$B = (\text{CaO}) - 0,93(\text{SiO}_2) - 1,18(P_2\text{O}_5)$$

(концентрации выражены в процентах).

*Влияние количества шлака.* Обозначив через  $P_m$  содержание фосфора в металле, ( $P$ ) — фосфора в шлаке, а через  $b$  — количество шлака, % от массы металла, получим

$$[P] = P_m - (P) \frac{b}{100}.$$

Графическое выражение этой зависимости изображено на рис. 92.

Видно, что при том же коэффициенте распределения фосфора между шлаком и металлом с увеличением количества шлака степень дефосфорации увеличивается.

Обозначим показатель распределения фосфора между шлаком и металлом ( $\% P_2\text{O}_5$ )/ $[P] = \eta_p$ .

Отсюда  $[\% P] = (\% P_2\text{O}_5)/\eta_p$ .

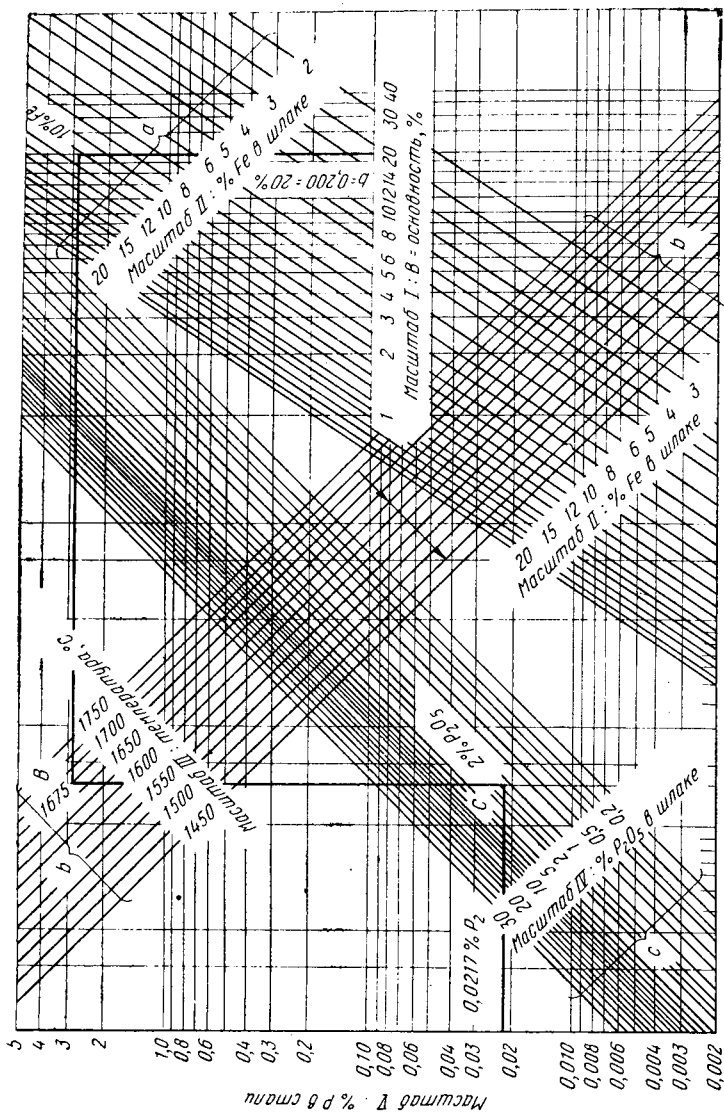


Рис. 91. Номограмма для определения равновесной со шлаком данного состава концентрации фосфора в металле при заданной температуре

Тогда в случае работы без спуска шлака балансовое уравнение для определения фосфора в шихте выглядит следующим образом:

$$[\% P] M + \frac{62}{142} (\% P_2O_5) Ш = P_{ш}$$

или

$$(\% P_2O_5) = \frac{P_{ш}}{\frac{1}{\eta_p} + \frac{62}{142} Ш},$$

- где  $[\% P]$  — содержание фосфора в стали, %;  
 $(\% P_2O_5)$  — содержание окислов фосфора в шлаке, %;  
 $P_{ш}$  — среднее содержание фосфора в шихте, % к массе металлической шихты;  
 $M$  — количество стали, в долях к массе металлической шихты (принимается за 1);  
 $Ш$  — количество шлака, % к массе металлической шихты;

А при работе со спуском шлака балансовое уравнение имеет вид:

$$[\% P] M + \frac{62}{142} (\% P_2O_5) Ш = P_{ш} - P_{сп} \text{ или}$$

$$(\% P_2O_5) = \frac{P_{ш} - P_{сп}}{\frac{1}{\eta_p} + \frac{62}{142} Ш},$$

где  $P_{сп}$  — количество фосфора, удаленного из ванны со спущенным шлаком, % к массе металлической шихты.

Чем больше шлака в печи и чем больше было спущено шлака, тем меньше остается в шлаке  $P_2O_5$  и, следовательно, тем чище будет металл от фосфора. Однако нельзя забывать, что коэффициент распределения фосфора зависит от состава шлака.

*Дефосфорация металла синтетическими шлаками.* К концу плавки ме-

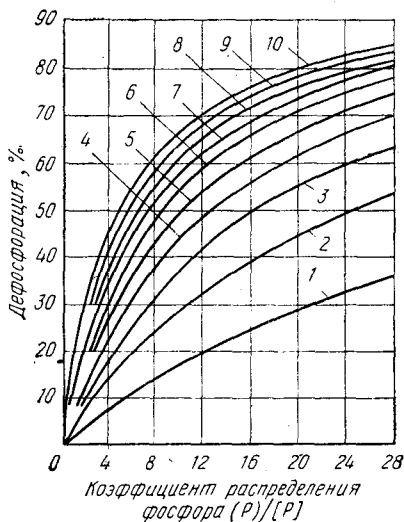


Рис. 92. Зависимость дефосфорации от количества шлака и коэффициента распределения (P) : [P]:  
 1 — 2% шлака; 2 — 4%; 3 — 6%; 4 — 8%;  
 5 — 10%; 6 — 12%; 7 — 14%; 8 — 16%;  
 9 — 18%; 10 — 20%

талл и шлак приближаются к состоянию равновесия, при котором дальнейший процесс дефосфорации становится невозможным. Нарушить такое состояние возможно вне печи путем смешения металла со шлаком, обеспечивающим по своему составу сдвиг равновесного состояния в сторону очищения металла от фосфора.

Для обработки металла синтетическими шлаками рекомендуют шлак следующего состава: 3—10%  $\text{SiO}_2$ ; 60—65%  $\text{CaO}$ ; 20—35%  $\text{FeO}$  с добавлением  $\text{CaF}_2$ . Этот шлак эмульгирует в сталь при ее заливке в ковш на шлак с большей высоты. В этих условиях процесс дефосфорации протекает весьма интенсивно. Содержание фосфора при такой обработке удавалось снизить от 0,436 до 0,045%, от 0,060 до 0,011% и от 0,022 до 0,007%.

Степень дефосфорации зависит от количества шлака, который должен составлять 2,5—4,0% от массы обрабатываемой стали.

Состав шлака, применявшегося для обработки бесемеровского металла, приведен ниже: 6,4—9,4%  $\text{SiO}_2$ ; 2,9—9,0%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 44,1—53,3%  $\text{CaO}$ ; 3,6—12,4%  $\text{MgO}$ ; 4,2—7,9%  $\text{MnO}$ ; 15,0—23,9%  $\text{FeO}$  (из окалина).

На основании опытов установлено, что пригодным для дефосфорации является конечный мартеновский основной шлак, получаемый при производстве кипящей стали.

В известных условиях при достаточном перегреве металла вместо жидкого синтетического шлака применяют твердые порошкообразные смеси. В состав смеси обычно входят окалина, известь и плавиковый шпат. Эффективность применения смеси в значительной степени зависит от измельчения компонентов смеси и последовательности введения ее составляющих: окалина→плавиковый шпат→известь.

*Практика дефосфорации и явление рефосфорации.* Дефосфорация наиболее легко протекает при выплавке кипящей стали вследствие высокой окисленности шлака, низкого содержания углерода и малого расхода раскислителей.

Обеспечить в основной спокойной низкоуглеродистой стали низкое содержание фосфора можно без особых трудностей при должном контроле шлакового режима. Уменьшение содержания фосфора в ванне при выплавке стали со средним и высоким содержанием углерода

требует дополнительных операций (скачивания шлака и наводки нового), что затягивает плавку и тем самым увеличивает стоимость стали.

В роли восстановителей фосфора оказываются углерод, кремний, марганец и железо.

Известны примеры ярко выраженной рефосфорации во время разливки спокойной стали при большом ко-

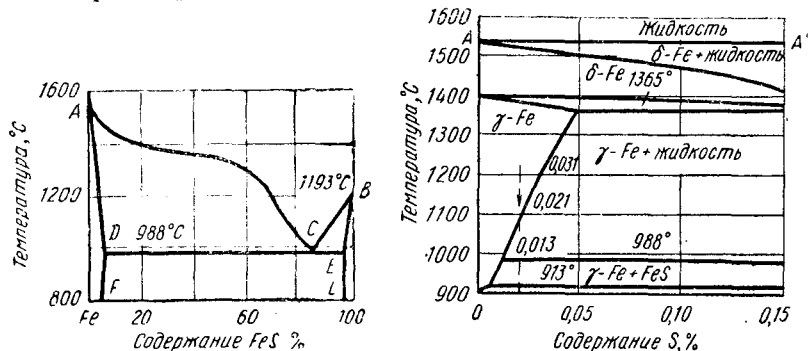


Рис. 93. Система Fe—FeS и железный угол диаграммы Fe—S

личестве печного шлака в ковше: в стали четвертого сифона содержание фосфора достигало 0,084% вместо 0,017% при выпуске плавки.

**Десульфурация стали.** В готовой стали повышенное содержание серы снижает ее механические свойства, придает склонность к коррозии и ухудшает свариваемость. Присутствие серы полезно только в автоматной стали.

Как видно из диаграммы системы Fe—FeS (рис. 93), сера обладает неограниченной растворимостью в жидком железе и весьма малой растворимостью в твердом. Растворимость серы в  $\alpha$ -железе ничтожно мала, в  $\gamma$ -железе сера растворяется лучше. Так, предельная растворимость серы в  $\gamma$ -железе при 1000°С равна 0,013%, при 1100°С 0,021% и при 1200°С 0,031%. При охлаждении расплава избыточная по сравнению предельно растворимой в  $\gamma$ -железе сера концентрируется в жидкой фазе. В точке *C* легкоплавкой эвтектики (15,4% Fe и 84,6% FeS) при 988°С могут быть в равновесии жидкость и две твердые фазы, состав которых определяется составом в точках *D*, *C*, *E* диаграммы.

При отвердевании расплава в результате избирательной кристаллизации сульфиды железа, имеющие сравнительно низкую температуру плавления ( $1193^{\circ}\text{C}$ ), либо легкоплавкая эвтектика  $\text{Fe—FeS}$ , а также окисульфиды сосредоточиваются на границах зерен в виде пленок, ослабляя тем самым их спаянность, а при температуре прокатки иликовки ( $1200\text{—}820^{\circ}\text{C}$ ) сульфиды, находясь в жидком состоянии, приводят к разрушению металла, т. е. возникает красноломкость стали.

Из диаграммы рис. 93 следует, что железо, содержащее меньше  $0,01\%$  S, не подвержено красноломкости, так как вся сера при температурах пластической деформации находится в твердом растворе  $\gamma$ -железа и, следовательно, легкоплавкой эвтектики на границах зерен не образуется. Кроме того, при известной концентрации серы в стали можно назначить температуру прокатки, чтобы избежать явления красноломкости. Например, при содержании в стали  $0,02\%$  S и температуре конца прокатки выше  $1075^{\circ}\text{C}$  красноломкость не должна проявляться. В случае прокатки стали при температуре ниже указанной начнет сказываться красноломкость, так как предел растворимости серы в  $\gamma$ -железе будет перейден, и на границах зерен начнет появляться избыточная сера в виде легкоплавкой эвтектики.

Марганец как элемент, всегда присутствующий в любой обычной стали в количестве  $0,30\text{—}0,50\%$ , предохраняет металл от красноломкости во время горячей деформации. Его благотворное влияние проявляется в том, что выпавшая из раствора  $\gamma$ -железа сера связывается не с железом, а с марганцем, образуя сульфид марганца, который при температурах горячей деформации находится в твердом состоянии.

Влияние обычно присутствующих в сплавах железа компонентов на растворимость серы изучено пока недостаточно. Однако эти компоненты могут быть разделены на три группы:

1. Металлы, сульфиды которых значительно менее стабильны, чем  $\text{FeS}$  (медь, никель, кобальт и вольфрам). Они не оказывают влияния на растворимость серы.

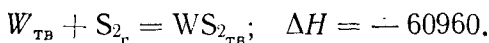
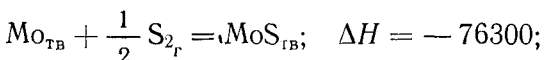
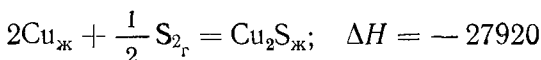
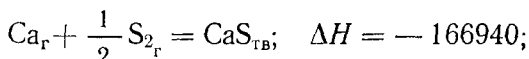
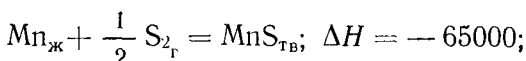
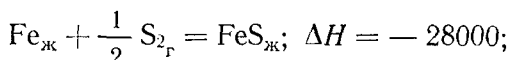
2. Элементы, образующие соединения с железом и, таким образом, уменьшающие количество молей свободного железа в расплаве (углерод, кремний и фосфор). Присутствие углерода и кремния значительно сни-



жает растворимость серы в жидком железе. При наличии более 1% С растворимость серы составляет 5%. Совместное же присутствие углерода и кремния в жидком железе должно снижать растворимость серы в еще большей степени.

3. Элементы, сульфиды которых более устойчивы, чем FeS. При благоприятных условиях они способны оказывать десульфурующее действие. В шлаках сталеплавильных процессов наибольшее значение имеют такие сульфиды, как FeS, MnS, CaS.

Степень устойчивости сульфидов зависит от тепловых эффектов их образования, кал/моль:



Из сопоставления следует, что марганец имеет большее сродство к сере, чем железо, и, следовательно, его можно эффективно использовать для десульфурации чугуна. Десульфурующей способностью обладают также алюминий, хром, титан и цирконий.

Для десульфурации металла существенное значение имеет растворимость сульфидов в шлаке, причем в кислых шлаках она весьма незначительна, а в основных растет с увеличением основности шлака.

В металлической фазе отмечают высокую степень растворимости FeS; MnS растворим в небольшой степени, CaS растворим в чрезвычайно малой степени.

*Влияние марганца на десульфурацию.* При достаточной концентрации марганца в чугуне процесс десульфурации в доменной печи протекает по схеме  $\text{FeS} \rightarrow \text{MnS} \rightarrow$

→CaS, а в чугуновозном ковше  $\text{FeS} \rightarrow \text{MnS}$ . Установлено, что в результате переливания чугуна из ковшей емкостью 90 т в ковши меньшей емкости значительно снижается содержание серы в чугуне. При остывании жидкого чугуна с повышенным содержанием марганца и серы наблюдают уменьшение содержания обоих компонентов вследствие выделения  $\text{MnS}$ . Растворимость этого сульфида в жидком чугуне ограничивается условиями равновесия реакции

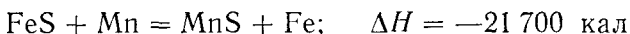


константа которой может быть выражена формулой

$$K' = [\% \text{Mn}] \cdot [\% \text{S}].$$

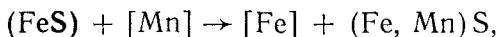
В стали эта реакция очень слабо развивается, что объясняется повышенной температурой и отчасти пониженными концентрациями углерода и кремния.

Для чугуна реакция:



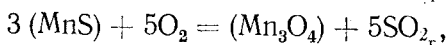
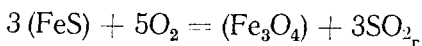
протекает в условиях миксера при сравнительно низкой температуре, обессеривающее действие тем более эффективно, чем выше концентрация марганца в чугуне.

Необходимо отметить, что  $\text{MnS}$  выделяется не в чистом виде, а в виде твердого раствора в  $\text{FeS}$ :



образуя в металле сложные сульфидные и окисульфидные включения. При этом обессеривающее действие этой реакции в сталеплавильных процессах заметно лишь при содержании более 2% Mn в чугуне. Двухразовое скачивание шлака в сутки из миксера способствует десульфурации.

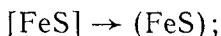
Незначительное обессеривание проходит также в миксере в результате образования газообразной  $\text{SO}_2$  при действии окислительной атмосферы на сульфиды шлака по реакциям



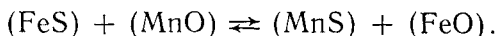
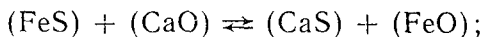
носящим также экзотермический характер.

Предполагают, что механизм десульфурации стали в мартеновской ванне следующий:

1) диффузия сульфида из металла и переход его в шлак:



2) реакция в шлаковой зоне:



Гомогенные реакции в шлаке протекают с большой скоростью, чего нельзя сказать о процессе диффузии. Поэтому равновесие между металлом и шлаком по сере наступает значительно медленнее, чем по другим компонентам ванны.

Слабая обессеривающая роль марганца при обычных его концентрациях в стали подтверждена расчетами.

ТАБЛИЦА 38

Зависимость содержания FeS в стали от содержания Mn и температуры

| Содержание марганца, % | Содержание FeS, %, при различных температурах, °C |      |      |
|------------------------|---|------|------|
|                        | 1600  | 1500 | 900  |
| 0,10                   | 97,4  | 96,2 | 34,1 |
| 0,25                   | 93,8  | 91,2 | 17,2 |
| 0,50                   | 88,1  | 83,7 | 9,3  |
| 1,00                   | 78,8  | 72,0 | 4,9  |
| 2,00                   | 64,9  | 56,3 | 2,5  |

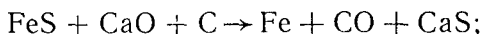
В табл. 38 дано содержание FeS при 1600, 1500 и 900°С в зависимости от содержания марганца в металле. Видно, что переход  $\text{FeS} \rightarrow \text{MnS}$  увеличивается с понижением температуры и возрастанием концентрации марганца.

Так как сульфид FeS обладает большей степенью растворимости, чем MnS, то обогащение шлака в мартеновской печи марганцевой рудой является эффективным средством десульфурации. При этом реакция  $\text{FeS} + \text{MnO} \rightarrow \text{MnS} + \text{FeO}$  сдвигается в правую сторону.

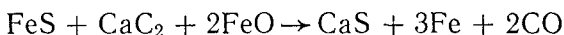
*Практика десульфурации.* Установление равновесного состояния между металлом и шлаком  $[\text{FeS}] \rightleftharpoons (\text{FeS})$  носит диффузионный характер и поэтому протекает мед-

ленно. На скорость диффузии в большой мере влияет физическое состояние шлака — его жидкотекучесть. Однако решающими факторами десульфурации являются основность шлака и избыток свободной CaO для развития гомогенной реакции  $(\text{FeS}) + (\text{CaO}) \rightarrow (\text{CaS}) + (\text{FeO})$ , т. е. полный переход растворимого в металле сульфида FeS в практически нерастворимый CaS требует максимальной концентрации CaO и минимальной концентрации FeO в шлаке. Этим и объясняется высокая степень десульфурации в горне доменной печи или электродуговой печи. При восстановительной атмосфере протекают реакции:

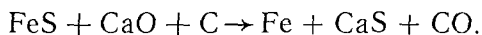
в доменной и электродуговой печах



только в электродуговой печи



или



При основном мартеновском процессе основность шлака, как важнейший фактор десульфурации, в значительной степени парализует присутствующая в шлаке FeO. В результате этого коэффициент распределения серы не может достигать больших значений и остается обычно равным 6—8 (максимально 10).

Для приближенного вычисления величины  $\eta_s$  по химическому составу шлака можно пользоваться формулой

$$\frac{(S)}{[S]} = N_s \left[ 2,6 + 1,6 \frac{(\text{CaO}')}{(\text{FeO})} (\vartheta' - 2) + 11,0 [\text{Mn}] \right],$$

где (S), [S] и [Mn] — содержание элементов, % (по массе);

$\vartheta'$  — коэффициент основности, равный

$$\frac{\text{CaO} - 4\text{P}_2\text{O}_5}{\text{SiO}_2} = \frac{\text{CaO}'}{\text{SiO}_2};$$

$N_s$  — общее количество молей серы на 100 г шлака.  $N_s = (\text{SiO}_2) + (\text{MnO}) + (\text{FeO}) + (\text{P}_2\text{O}_5) + 0,21 \times (\vartheta' - 2) \times (\text{CaO}')$ .

*Влияние количества шлака и серы в извести.* Если обозначить содержание серы в чугуна и стальном ломе  $\% S_c$  и содержание серы в извести  $\% S_{и}$  в процентах к массе садки, а количество металла и шлака  $M$  и  $Ш$ , то можно составить следующее балансовое уравнение:

$$\% S_c + \% S_{и} = M [\% S] + Ш (\% S).$$

Коэффициент распределения серы между шлаком и металлом

$$\eta_s = \frac{(\% S)}{[\% S]}, \text{ или } (\% S) = \eta_s [\% S].$$

Подставляя значение содержания серы в шлаке в предыдущее уравнение, получим

$$[\% S] = \frac{\% S_c + \% S_{и}}{M + Ш \eta_s}.$$

Отсюда следует, что серы в готовой стали будет мало, если в чугуна, ломе и извести ее будет возможно меньше, а также в случае большего выхода жидкого металла и при большем количестве шлака над металлической ванной.

Чем в ванне будет больше шлака определенной основности, тем больше перейдет в него из металла серы при данном установившемся коэффициенте распределения  $\eta_s$ , так как величина остаточной в металле серы прямо пропорциональна концентрации серы в садке ( $S_c$ ) и обратно пропорциональна коэффициенту распределения ( $\eta_s$ ) и количеству шлака.

Однако в практических условиях передела обычных шихт допустимое количество шлака не превышает 10—12% (от массы металла), а поэтому в лучшем случае при  $\eta_s = 10$  и 10% шлака удалить из шихты без скачивания шлака более 50% серы не представляется возможным. Следовательно, можно прийти к выводу, что для получения минимального содержания серы в стали необходимо обеспечить:

1) минимальное содержание серы в шихтовых материалах;

2) шлаковый и температурный режимы, при которых коэффициент распределения  $\eta_s$  максимален;

3) максимально допустимое количество шлака или скачивание шлака, но обязательно быстрое наведение активного высокоосновного нового шлака;

4) интенсивное кипение ванны и предохранение от ошутимого притока серы из топлива печи.

Из изложенного следует, что бороться с серой в стали нужно в основном предварительно — обработкой чугуна в неактивном миксере или на станциях подготовки жидкого чугуна, где чугун подвергают десульфурации содой или продувают смесью порошкообразной извести с алюминием (или с коксиком).

Внепечной метод десульфурации. Применение синтетических шлаков для внепечной обработки жидкого металла разобран в разделе «Раскисление». Там же отмечено, что при соответствующем химическом составе (весьма малом содержании  $\text{FeO} + \text{MnO}$ ) основные шлаки при раскислении обладают вместе с тем обессеривающими свойствами. В практике сталеплавильного производства проверено эффективное действие карбидных, белых и особенно известково-глиноземистых шлаков.

При применении предварительно расплавленных карбидных шлаков состава: 13%  $\text{SiO}_2$ ; 4%  $\text{MgO}$ ; 2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 15%  $\text{CaF}_2$ ; 62%  $\text{CaO}$ ; 1%  $\text{CaC}_2$ ;  $\leq 1\%$   $\text{FeO}$ ;  $\leq 0,2\%$   $\text{MnO}$  содержание серы в основной мартеновской стали снижалось в 2,5—3,0 раза.

При применении тех же шлаков в виде порошков содержание серы снизилось на 40% (табл. 39).

ТАБЛИЦА 39

Изменение содержания серы в металле при применении карбидных шлаков

| Карбидный шлак                                | Содержание S в металле, % |                 |
|---|---------------------------|-----------------|
|   | до обработки              | после обработки |
| Расплавленный в от-<br>дельной печи . . . . . | 0,036                     | 0,014           |
|   | 0,056                     | 0,022           |
| Порошкообразный . . . . .                     | 0,049                     | 0,030           |

По мнению исследователей, состав шлака, обладающего способностью одновременно извлекать из металла оксиды и сульфиды, должен быть близок к следующему:

15—20%  $\text{SiO}_2$ ; 30—40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 40—44%  $\text{CaO}$ ; 0—8%  $\text{MgO}$ ; 0,5—0,8%  $\text{FeO}$ ; 0,5—1,2%  $\text{MnO}$ .

Сотрудниками ЦНИИЧМ совместно с рабочими металлургических заводов успешно внедрена в промышленность обработка мартеновской, конвертерной стали и электростали в ковше жидкими известково-глиноземистыми шлаками для снижения содержания серы и неметаллических включений.

Металл, предназначенный для обработки и раскисления шлаками в ковше, выпускают из печи с повышенным содержанием кислорода (сталь марки ШХ15 с 0,006—0,007%  $\text{O}_2$ , а низкоуглеродистую сталь с 0,02—0,03%  $\text{O}_2$ ).

Шлак, содержащий 52—53%  $\text{CaO}$ , 44—45%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1,0—1,2%  $\text{SiO}_2$ , 0,15—0,18%  $\text{FeO}$ , 0,85—0,90%  $\text{MgO}$ , расходуется в количестве около 5% от массы плавки. Установлено, что независимо от типа стали и начальной концентрации в ней серы (0,04—0,015%) после обработки шлаками удается снизить содержание серы в высокоуглеродистой стали до 0,005—0,007%, а в низкоуглеродистой — до 0,007—0,012%. Достигают также снижение содержания кислорода и неметаллических включений в стали. Однако эти шлаки дорогие, и в настоящее время ведут поиски замены технического глинозема более дешевыми материалами.

Хорошему рафинирующему действию синтетических шлаков способствует развитая поверхность контакта металла со шлаком, создающаяся в результате выпуска металла с большой высоты в ковш с заранее залитым в него шлаком.

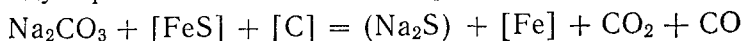
Подобные результаты были получены при вакуум-шлаковой обработке трансформаторной стали конечным электропечным шлаком.

При обработке мартеновского металла шлаком вне печи на степень десульфурации оказывает большое влияние жидкотекучесть шлака, от которой зависит степень его эмульгирования в процессе смешения с металлом.

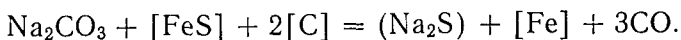
В производственной практике нашли также применение различные методы внепечного обессеривания доменного и ваграночного чугунов перед подачей их в сталеплавильные цехи.

Одним из наиболее распространенных способов является обработка чугуна и различных марок стали из-

вестью, шпатом и ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) содой, способствующей переходу серы из металла в шлак по реакции



или



Обрабатывают чугун порошкообразной известью различными способами в СССР на многих заводах, в ФРГ, в Швеции.

Проведены работы по усовершенствованию метода удаления серы из жидкого чугуна инжектированием пылевидной извести (или карбида кальция) при помощи струи азота. При этом не требуется высокая температура ( $1300^\circ\text{C}$ ), и при осуществлении этой обработки в ковше получают высокую степень десульфурации за короткое время ( $\sim 3$  мин). В Чехословакии при обработке чугуна шлакообразующей смесью (80%  $\text{CaO}$  и 20%  $\text{CaF}_2$ ) содержание серы снижается на 82%. Наличие в чугуне кремния и углерода благоприятствует десульфурации, которая еще более усиливается при введении вместе с  $\text{CaO}$  небольших количеств порошкообразного алюминия или магния (2% от массы извести). Магний является не только эффективным раскислителем, но и десульфуратором. В СССР на некоторых заводах магний в чушках вводят в жидкий чугун в ковше под колоколом, а на других заводах магний в гранулированном виде вместе с известью вдувают в чугун.

Взаимосвязь десульфурации и раскисления подтверждена экспериментально. Установлено постоянство произведения углерода и серы в металле (чугуне или стали):

$$[\% \text{C}] \cdot [\% \text{S}] = 0,011,$$

почти не зависящее от температуры, равной  $1420\text{—}1720^\circ\text{C}$ .

Учитывая известную равновесную связь

$$[\% \text{C}] \cdot [\% \text{O}] = 0,0025,$$

при  $1580\text{—}1620^\circ\text{C}$  получаем выражение

$$[\% \text{S}] : [\% \text{O}] \approx 4,$$

характеризующее зависимость содержания серы в углеродистом металле от концентрации растворенного в нем кислорода.

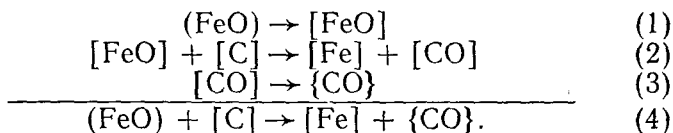


Источники загрязнения серой. Сера попадает в мартеновский металл из металлических и неметаллических материалов шихты и сжигаемого топлива (жидкое или газообразное).

Опытами установлено, что 18—32% изотопа  $S^{35}$ , введенного в топливо, из печной атмосферы переходит в ванну, в шлак 38—57%, а остальная часть — в дымовые газы.

Увеличение избытка воздуха для сжигания газа (топлива) снижает концентрацию серы в газовой фазе и тем самым ослабляет вредное действие серы газа. Однако избыток воздуха понижает тепловой эффект горения и уменьшает производительность печи. Лучше сжигать топливо в обогащенном кислородом воздухе; тогда часть серы будет удаляться в газообразном виде.

*Окисление углерода.* Выше были рассмотрены условия поступления кислорода из атмосферы печи в шлак и передача кислорода на поверхность раздела шлак — металл. Далее окисление углерода в ванне слагается из трех звеньев:



Реакция (1) — переход кислорода из шлака в металл — является следствием закона распределения. Экспериментально найденная зависимость коэффициента распределения от температуры для шлаков, состоящих из  $\text{FeO}$  —  $\text{MnO}$ , выражается уравнением

$$L_{\text{FeO}} = 0,588 \cdot 10^{-4} t^{\circ} \text{C} - 0,0793.$$

Реакция (2) — кислорода и углерода, находящихся в растворе металла, проходит очень быстро.

Реакция (3) — выделение  $\text{CO}$  из металла в газообразной форме. По современным представлениям, окисление углерода протекает на твердой шероховатой поверхности на границе металла с газами или с газовыми пузырьками. Пузырьки окиси углерода могут зарождаться также в порах, не смачиваемых металлом, на подине, на твердых неметаллических включениях в объеме ванны и на твердых составляющих гетерогенного шлака у границы металл — шлак. Размеры пор на включениях должны превосходить размер зарождающего газового пузырька.

По реакции образуется молекула CO, переходящая тут же в газообразное состояние.

Все три процесса протекают параллельно по времени, и наиболее медленный из них ограничивает результирующую реакцию окисления углерода в целом.

В настоящее время экспериментально доказано, что процесс (2) может протекать со скоростями весьма высокими, чего нельзя сказать о процессах (1) и (3).

На ускорение процессов во всех трех звеньях положительное влияние оказывает повышение температуры ванны.

По современным представлениям (условная символика), углерод и кислород в растворе жидкого металла не формируют между собой молекул CO, FeO, Fe<sub>3</sub>C. Углерод находится в растворе в виде положительно заряженных частиц C<sup>2+</sup>, C<sup>3+</sup>, C<sup>4+</sup>, а кислород — в форме аниона O<sup>2-</sup>. Реакция между растворенными в металле частицами углерода и кислорода проходит на границе раздела металл — газовая фаза по схеме  $[C] + [O] = \{CO\}$ .

Существование молекул {CO} возможно лишь в газовой фазе. Сам процесс окисления углерода складывается из стадий подвода перешедшего из шлака кислорода к месту реакции, химического взаимодействия между частицами углерода и кислорода и отвода из зоны реакции образовавшихся пузырьков {CO}.

Поскольку реакция  $[C] + [O] \rightarrow \{CO\}$  возможна лишь на границе с газовой фазой, условием течения процесса окисления углерода является наличие или образование газовой фазы в ванне мартеновской печи. Это могут быть пузырьки газа, газы в порах несмачиваемой подины или поры в материалах, применяемых в технологии плавки.

Проанализируем, где же возможны протекание этой реакции с образованием газового пузырька и его рост в ванне мартеновской печи (рис. 94): в объеме металла или на поверхности контакта жидкого металла со шлаком, на поверхности соприкосновения жидкого металла с футеровкой печи, на поверхности пузырьков газа или на контактной поверхности жидкого металла с неметаллическими включениями?

В результате реакции равновесное давление окиси углерода  $p_{CO}$  в пузырьке определяют по уравнению

$$\ln p_{CO} = \ln p_{\infty} - \frac{2\sigma v}{kTr},$$

где  $p_{\infty}$  — равновесное давление над плоской поверхностью;  
 $v$  — объем одной молекулы окиси углерода;  
 $\sigma$  — поверхностное натяжение металла;  
 $K$  — постоянная Больцмана, равная  $1,37 \cdot 10^{-16}$ ;  
 $r$  — радиус газового пузырька;  
 $T$  — абсолютная температура.

Давление внутри пузырька должно быть больше суммарного внешнего давления на пузырек. В связи с ис-

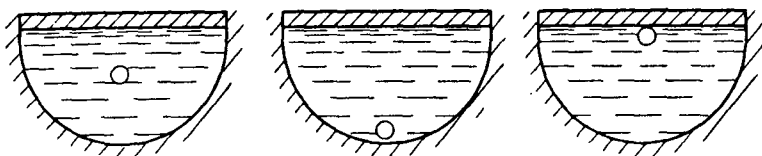


Рис. 94. Схема поиска: «Где образуется газовый пузырек в мартеновской ванне?»

пользованием в мартеновских печах принудительного дутья воздуха и газового топлива, а также вследствие постоянного контакта рабочего пространства печи с воздушной атмосферой через неплотности рабочих окон внешнее суммарное давление над пузырьком определяется суммой атмосферного, гидростатического и капиллярного давлений:

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{ат}} + \gamma_{\text{Fe}} h + \gamma_{\text{шл}} h + \frac{2\sigma}{r},$$

где  $p_{\text{ат}}$  — давление в рабочем пространстве, примерно равное 1,05 ат;  
 $\gamma_{\text{Fe}} h$  и  $\gamma_{\text{шл}} h$  — гидростатическое давление металла и шлака, кгс/см<sup>2</sup>;  
 $\sigma$  — поверхностное натяжение металла, эрг/см<sup>2</sup>;  
 $r$  — радиус образовавшегося пузырька, см.

Значение поверхностного натяжения жидкой стали  $\sigma$  колеблется от 1300—1600 эрг/см<sup>2</sup>.

Давление, создаваемое внутри пузырька, увеличивается с уменьшением его радиуса, и при очень малых размерах пузырьков капиллярное давление может быть настолько большим, что станет невозможным существование пузырька.

Равенство значений суммарного внешнего давления и давления выделения окиси углерода определяет критический размер пузырька  $r_{кр}$  (см. рис. 96). При таком сочетании пузырек зарождается, становится устойчивым и продолжает свой рост. При разных условиях размер критического радиуса колеблется от  $0,5 \cdot 10^{-4}$  до 0,06 см. Чтобы в результате реакции появился пузырек критического размера, необходима активная встреча огромного числа частичек кислорода и углерода, что мало вероятно. Работу образования пузырька определяют уравнением

$$W = 4/3 \pi r^2 \sigma.$$

Интенсивность зарождения пузырьков

$$I = Ae^{-\frac{16\pi v^2 \sigma^3}{3K^3 T^3 \left( \ln \frac{p_{CO}}{p_\infty} \right)}},$$

как и вероятность их образования в объеме металлического расплава, очень мала. Но, как известно из теории Френкеля, в жидкости непрерывно возникают разрывы сплошности, в результате чего образуются многочисленные «дырки». Возможно, эти разрывы могут служить местом зарождения пузырьков окиси углерода. Из значения работы образования дырки  $W = 4/3 \pi r^2 \sigma$  следует, что радиус ее  $r_{дырки} = 10^{-8}$  см, т. е. размер ее позволяет разместиться в ней молекуле CO, так как их радиусы одного порядка. Однако этого ожидать нельзя, так как продолжительность существования дырки настолько мала, что молекула окиси углерода не успевает занять место в ней и должна перейти в раствор. Следовательно, в объеме металла образование пузырьков окиси углерода невозможно.

Нельзя также ожидать образования газовых пузырьков {CO} на границе жидкого металла и жидкого шлака, т. е. на границе гомогенных фаз. Доказана возможность зарождения пузырьков на шероховатой, не смачиваемой металлом поверхности футеровки и огнеупоров подины и откосов печи. Это было доказано специальным лабораторным опытом. В процессе плавки при высокой температуре не начиналось кипение до тех пор, пока стеклянной палочкой не соскребли глазурованную поверхность со стенок кварцевого тигля, несмотря на то что

расплав был пересыщен растворенным кислородом по отношению к содержанию в нем углерода.

Контактная поверхность жидкого металла со взвешенными в нем твердыми неметаллическими включениями также может служить местом возникновения пузырей. При контакте жидкого металла с твердыми частицами руды или извести, не успевшими перейти в раствор шлака, может возникнуть окисление углерода с образованием газовых пузырьков.

Условия зарождения пузырьков на контактной поверхности жидкого металла с огнеупорами откосов и подины ванны или с твердыми неметаллическими включениями таковы: на любой твердой поверхности имеется шероховатость и множество капилляров, пузырьки зарождаются на тех участках поверхности, где имеются поры, заполненные газом, размером несколько больше критического значения газового зародыша. «Подходящий» критический размер пор для газового пузырька (10—100 мкм) меняется в течение плавки, и зависит этот процесс в основном от температуры, концентраций кислорода и углерода в металле и гидростатического давления над местом расположения поры.

Из приводимого ниже примера следует, что для глубины ванны 1000 мм при температуре металла 1600° С и при принятом для расчета угле касания металла с футеровкой подины у поры, равном 90°, содержании растворенного в жидком металле кислорода 0,025%—0,002% в области концентрации углерода от 0,1 до 1,0% и поверхностном натяжении, равном 1000—1200 эрг/см<sup>2</sup>, размер критических пор изменяется по кривой, изображенной на рис. 95. Видно, что радиус активных пор, которые могут служить местом зарождения газовых пузырьков, составляет примерно 0,01 см. Как это следует из рис. 95, при выплавке мягкого металла (типа армко-железа) для зарождения пузырьков, что лимитируется в этом случае доставкой частиц углерода в зону реакции, необходимо иметь поры большого размера.

Отсюда понятно, почему так трудно добиться окисления последних долей углерода при выплавке мягких сортов стали (ниже 0,04% С) и приходится находить для этого специальные приемы: вдуть в ванну кислород или забрасывать обрезки штрипсового или листового железа для того, чтобы ее немного пристудить и, главное, внести готовые центры газообразования или поль-

зоваться стальной клюшкой для царапания подины, чтобы повысить ее шероховатость.

На рис 96 показано, как зародившийся газовый пузырек увеличивается в объеме и краевой угол смачивания растет до тех пор, пока подъемная архимедова сила не станет больше тех сил сцепления, которые удерживают пузырек в месте зарождения. Когда это осуществляется, пузырек обрывается по периметру пережима в

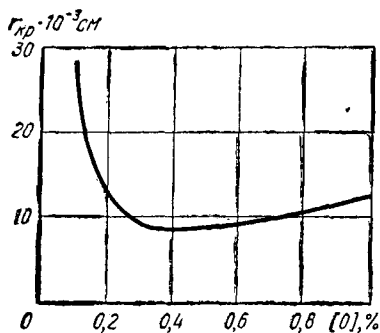


Рис. 95. Зависимость критического размера пор от содержания углерода в металле

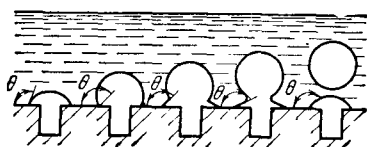


Рис. 96. Изменение формы пузырька в процессе роста

наиболее слабом месте и начинает всплывать в жидком металле, двигаясь вверх в форме эллипса, линзы или гриба по причудливым траекториям, так как он каждый раз меняет направление движения при соударениях с другими пузырьками. После отрыва пузырька зародыш остается в поре на несмачиваемой твердой поверхности, и здесь снова формируется пузырек. Пузырьки при подъеме могут сливаться один с другим.

Увеличение размеров пузырьков окиси углерода в месте зарождения и во время их всплывания происходит в результате влияния диффундирующих в их объеме растворенных в металле атомов водорода и азота. На поверхности пузырьков эти газы превращаются в молекулы, которые заполняют пузырьки. Пузырьки увеличиваются также и в результате того, что на их поверхности проходят активные встречи частиц кислорода и углерода с образованием окиси углерода, переходящей в пузырек. Кроме того, с подъемом пузырька в верхние горизонты ванны уменьшается гидростатическое давление и, следовательно, увеличивается его объем. Таким образом, на шероховатой поверхности чистой нешлакованной подины основной мартеновской печи с открытыми порами при нагреве металла до температуры более  $1470^{\circ}\text{C}$  может

ежесекундно образовываться очень большое число газовых пузырьков (порядка 600—700 тысяч).

Считают, что при отрыве пузырьков от вертикальных стенок в порах не остается зародышей. В момент отрыва при  $\sigma = 1700$  эрг/см<sup>2</sup>,  $\gamma = 7$  г/см<sup>3</sup> получаются пузырьки радиусом  $r = 0,55$  см.

По расчетам, проведенным для мартеновской ванны при температуре 1600° С и различных степенях ее переокисленности, критический радиус пузырька колебался от 0,6 до  $2,0 \cdot 10^{-3}$  см. Начальные пузырьки имеют сферическую форму, но по мере развития вследствие разности ферростатического давления в верхней и нижней части пузырька они приобретают разнообразную форму.

Реакция окисления углерода может развиваться и на твердых неметаллических включениях. Если на крупном твердом неметаллическом включении имеются готовые поры требуемого размера, то они безусловно смогут стать центрами зарождения пузырьков.

Это положение в такой же степени относится и к контактной поверхности жидкого металла с твердыми частицами в гетерогенном шлаке (твердые частички извести и руды). Если на этих частицах имеются поры требуемого размера, то они также смогут стать центрами зарождения газовых пузырьков, вследствие чего начнется подшлаковое кипение (верхнее, так называемое «вялое кипение»).

Следовательно, центрами зарождения могут служить только крупные неметаллические включения, имеющиеся в ванне в начале плавки после полного расплавления, и при условии, если на них имеются поры необходимых размеров. Но в то же время известно, что крупные включения довольно быстро всплывают из металла в шлак. Имеются расчетные данные о продолжительности всплывания включений различного размера. Из хода кривой, показанной на рис. 97, следует, что для всплывания крупных включений из металла в шлак после полного расплавления ванны требуется не более 5 мин. Следовательно, вскоре после полного расплавления в мартеновской ванне, если и могут быть твердые неметаллические включения, то они настолько малы, что вряд ли на их поверхности имеются поры размеров, необходимых для зарождения пузырьков. Поэтому такого рода включения не могут играть существенной роли в образовании газовых пузырьков.

Анализ явления образования пузырьков показывает, что основным фронтом реакции окисления углерода является огромная поверхность подины и откосов мартевновской ванны и в начале плавки после полного расплавления ванны возможны крупные твердые неметаллические включения, которые

еще находятся в стадии всплывания в шлак.

Если к моменту полного расплавления уже имеется хорошо сформированный гомогенный шлак, то фронт реакции окисления углерода располагается на подине и откосах ванны. Образующиеся в результате донного кипения газовые пузырьки, как уже указывалось, увеличиваются при всплывании и, попадая в шлак, пронизывают его достаточно энергично, но не вспенивают, так как не задерживаются в нем.

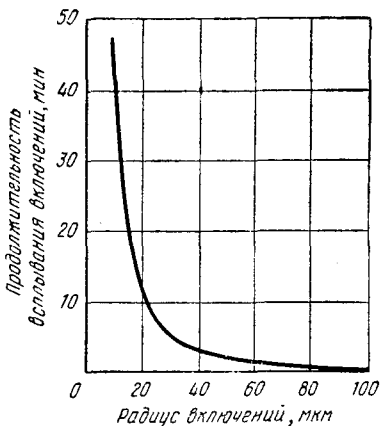


Рис. 97. Продолжительность всплывания неметаллических включений в жидкой ванне глубиной 1000 мм

Если ко времени полного расплавления шлак не успел сформироваться и полностью перейти в жидкое гомогенное состояние, то в нем еще содержатся твердые частицы извести и руды. Тогда на контактной поверхности этих частиц с металлом при известных условиях будут зарождаться газовые пузырьки и тут же попадать в шлак слабо развитыми, так как они не успевают поглощать другие газы из металла (водород и азот) и реакция окисления углерода на их поверхностях также не успевает развиваться. Эти слабо развитые пузырьки не могут пробить шлаковый покров, застревают или медленно всплывают в нем, вызывая тем самым вспенивание шлака. Поверхностное кипение металла всегда вызывает вспенивание шлака, так как суммарный объем пузырьков, поступающих в шлак в единицу времени, гораздо больше объема пузырьков, успевающих удалиться через вязкий шлак.

Холодный ход плавки и плохой шлаковый режим всегда вызывают пенообразование. После хорошего про-

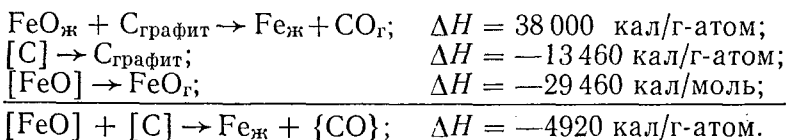


грева ванны при осторожном повышении тепловой нагрузки и добавлении в шлак небольшого количества дробленого 45%-ного ферросилиция шлак вскоре становится полностью жидким, пена постепенно исчезает и фронт кипения из-под шлака перемещается на откосы и подину. Чем быстрее удастся ликвидировать пенистость шлака, тем легче избавиться от вредного влияния поверхностного кипения. Не все причины, вызывающие устойчивость шлаковой пены, еще ясны; возможно, устойчивости пены способствуют поверхностно активные вещества, приводящие к образованию прочных пленок на границе шлак — газ. Полагают, что такими компонентами в шлаке, способствующими пенообразованию, могут быть  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Перейдем к рассмотрению вопроса о тепловом эффекте реакции. Написанная в обобщенном виде реакция гетерогенного характера  $(\text{FeO}) + [\text{C}] \rightarrow [\text{Fe}] + \{\text{CO}\}$  проходит с высоким эндотермическим тепловым эффектом ( $\sim 38000$  кал).

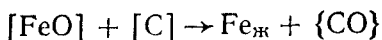
Экспериментальные исследования гомогенной реакции  $[\text{FeO}] + [\text{C}] = [\text{Fe}] + \{\text{CO}\}$  для находящихся в растворе реагентов показали, что эта реакция должна быть отнесена к слабо экзотермическим.

При гомогенной реакции, протекающей в металлической фазе, необходимо учитывать теплоту растворения графита с затратой тепла  $13460$  кал/моль и поглощение тепла при растворении закиси железа  $29460$  кал/моль:



По этому расчету гомогенная окончательная реакция имеет очень малый положительный эффект. Это указывает на то, что для успешного течения реакции имеют значения кинетические факторы, а не термодинамические.

Учитывая сложность происходящих физико-химических взаимодействий в трехфазной системе и связанную с этим относительно малую степень точности экспериментирования, пока нельзя считать вопрос о тепловом эффекте реакции разрешенным полностью. Исследования равновесия системы  $\text{Fe—O—C}$  продолжаются по сей день.



проходит только вправо; обратная реакция невозможна.

Приведенный анализ относится только к одному из трех звеньев окисления углерода — к гомогенной реакции окисления реагентов в растворе металла. В этом случае не учитывают переход FeO из шлака в металл, являющийся более медленным процессом.

Скорость расходования кислорода на окисление углерода вероятно превосходит скорость перехода FeO из шлака в металл и проникновения ее в глубинные слои. Об этом свидетельствует затягивание реакции окисления углерода при выплавке низкоуглеродистой стали в печах большой емкости с глубокими ваннами.

Кроме того, лимитирующим окисление углерода является выделение CO из раствора стали в самостоятельную газообразную фазу.

На преимущественное подовое кипение указывает ряд факторов: относительно равномерный состав металла по глубине ванны, что нельзя объяснить иначе как перемешиванием металла с глубинных горизонтов; выбрасывание пузырьков из металла через шлак с большой силой, а также нередко наблюдаемое явление бурного кипения над ненадежным местом подины, т. е. проявление действия активных пор на подине печи.

Итак, для развития процесса окисления углерода со значительными скоростями должны быть необходимые для этого условия: температура, достаточная для протекания гетерогенной реакции; переход кислорода из шлака в металл и шероховатая поверхность подины и откосов ванны печи.

Окисление углерода в мартеновской ванне является основной реакцией, роль которой исключительно велика. Вызываемый ею барботаж при прохождении газа в виде мелких пузырьков через жидкость облегчает нагрев ванны до нужной температуры. С кипением связан процесс дегазации ванны и очищение ее от неметаллических включений путем выноса пузырьками газа прилипших к ним включений, коагуляция и коалесценция неметаллических включений.

Данные, основанные на изучении равновесия системы С—О при изменяющихся давлениях, проведенном в ла-

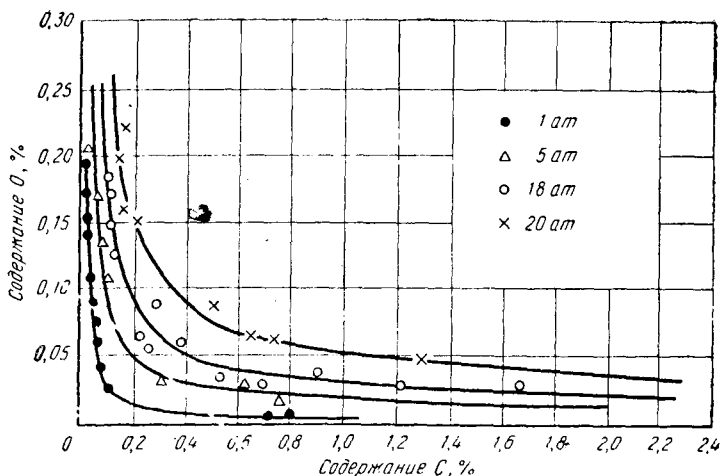


Рис. 98. Равновесные содержания углерода и кислорода при температуре 1540° С и различных давлениях, ат:

● — 1; Δ — 5; ○ — 10; × — 20

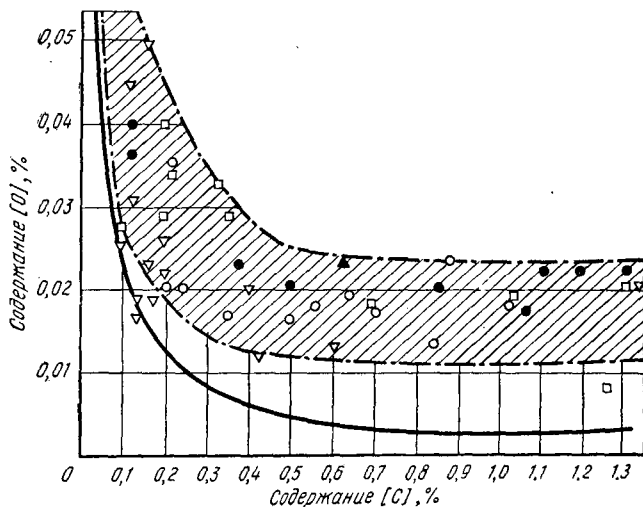


Рис. 99. Соотношения между углеродом и кислородом для равновесных и действительных условий мартеновской кипящей ванны по данным:

● — Г. Ойкса, Ю. Максимова, Е. Калужского; ○ — Б. Старка; Е. Челищева; Δ — Г. Ойкса; □ — П. Агеева

бораторных условиях рядом исследователей, в виде кривых показаны на рис. 98.

Кипение ванны указывает на отсутствие равновесного состояния, которое характеризуется постоянством произведения  $[\% \text{ C}] \cdot [\% \text{ O}] = m = 0,0025$  при  $1540\text{--}1620^\circ \text{ C}$  при низких концентрациях углерода, или

$$[\% \text{ C}] \cdot [\% \text{ FeO}] = m = 0,0112 \text{ при } 1600^\circ \text{ C.}$$

В исследовании, проведенном в условиях мартеновской плавки, установлено значительное расхождение

между кривыми равновесия и действительными концентрациями суммарного кислорода в кипящей ванне (рис. 99). Как видно из диаграммы, пока идет реакция окисления углерода, содержание кислорода находится на уровне, превышающем значение равновесного.

Это объясняется непрерывным притоком в ванну через шлак кислорода из атмосферы печи вследствие того огромного градиента давления

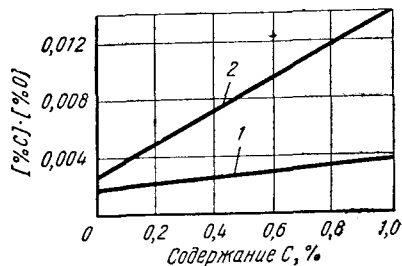


Рис. 100. Значения произведения  $[\% \text{ C}] \cdot [\% \text{ O}]$  в зависимости от концентрации углерода при давлении 1 ат:

1 — при равновесии; 2 — среднее в мартеновской ванне

кислорода в этих фазах, который был отмечен раньше. Однако, несмотря на непрерывное поступление кислорода из шлака в металл, ванна находится в состоянии, тем более близком к равновесному, чем ниже в ней концентрация углерода. Обладая высоким сродством к кислороду в температурных условиях мартеновского процесса, углерод воспринимает на себя поступающий кислород и удаляет его в газообразном состоянии в виде окиси углерода и очень незначительной доли двуокиси углерода.

Составленная на основании опытных данных диаграмма (рис. 100) произведений  $[\% \text{ C}] \cdot [\% \text{ O}]$  и концентрации углерода для случаев равновесия системы и средних фактически обнаруживаемых концентраций наглядно иллюстрируют следующее: произведение  $[\% \text{ C}] \cdot [\% \text{ O}]$  не является константой; оно растет с увеличением концентрации углерода. Отсюда следует, что реакция взаимодействия углерода и кислорода в условиях

мартеновской печи не достигает равновесия, и в ванне обычно имеется избыток растворенного кислорода.

Автором установлена зависимость между абсолютными концентрациями углерода и кислорода в ванне для скрап-рудного процесса, которую он выразил уравнением  $[\%O] \cdot [\%C] = 0,0035 + 0,006 [\%C]$ . Эту зависимость наблюдают в ванне в период доводки.



## ГЛАВА XIV

### ВАРИАНТЫ ОСНОВНОГО МАРТЕНОВСКОГО ПРОЦЕССА

#### *Разновидности процесса*

В мартеновских печах можно переплавлять чугуны и скрап различного состава и в любых соотношениях. В зависимости от состава шихты различают три основных разновидности мартеновского процесса:

1. Скрап-процесс, для которого главной составляющей шихты является стальной лом, скрап, возврат прокатных цехов. Этим процессом обычно производят сталь в мартеновских цехах металлургических заводов с неполным металлургическим циклом и машиностроительных заводов, расположенных в крупных промышленных центрах, где достаточно металлических отходов, но нет жидкого чугуна. Шихту составляют из 68—75% стального лома, 25—32% чушкового привозного чугуна, небольшого количества (1—2%) железной руды и 3—4% известняка для ускорения дефосфорации и наводки нового шлака. Скрап-процесс может проходить и с использованием жидкого металла, подготовленного в вагранках на горячем или кислородном дутье или в других агрегатах.

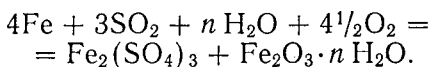
2. Скрап-рудный процесс, для которого шихта состоит из 55—75% жидкого чугуна, 25—45% стального лома и скрапа, 12—14% железной руды и 8—12% известняка. Таким процессом выплавляют сталь на больших металлургических заводах, где имеется жидкий чугун.

3. Рудный процесс, шихта для которого состоит из

100% жидкого чугуна, железной руды и известняка. В настоящее время этот вариант почти полностью вытеснен скрап-рудным процессом.

*Требования, предъявляемые к скрапу.* Отходы и брак производства всех металлургических и механических цехов того же завода, на котором их используют, можно точно дифференцировать по химическому составу, тогда как химический состав покупного скрапа неизвестен. Со стружкой из механических цехов и скрапом в виде листового железа, особенно с ржавым кровельным железом, в шихту попадает большое количество окислов железа, а также примесей в виде земли и песка, влияющих на состав шлака и увеличивающих его количество.

Стружка, пролежавшая длительное время на открытом складе, по своим окислительным свойствам приближается к руде. Такая стружка обычно бывает обогащена и серой под воздействием  $\text{SO}_2$  заводского воздуха:



Попадание такой стружки в шихту при производстве качественной стали недопустимо. Большое количество серы содержится также в горелых колосниках. Листовой металл, покрытый цинком или оловом, также нельзя загружать в печь.

Кусковой скрап средних размеров следует загружать в печь быстро, что очень важно для повышения производительности печи, работающей скрап-процессом, при котором период завалки и плавления составляет более половины продолжительности плавки.

*Требования, предъявляемые к чугуну.* Чугун плавится быстрее скрапа и ускоряет процесс его плавления. Введение в печь жидкого чугуна (например, из вагранки) еще более ускоряет процесс плавления и тем самым сокращает длительность плавки. Чем горячее работает печь, тем меньше требуется подавать в него чугуна для получения нужного содержания углерода к моменту расплавления шихты.

Во время завалки и расплавления примеси шихты окисляются. Чем длительнее периоды завалки и расплавления, тем больше окислится железа и углерода. В среднем угар углерода за время завалки и расплавления составляет 30—40%. Это следует учитывать при составлении шихты.

В зависимости от окислительной способности печи к моменту полного расплавления ванны необходимо иметь в расплаве на 0,4—0,7% углерода больше, чем задано получить в готовой стали. Это требуется для того, чтобы во время дальнейшего его окисления в период кипения ванна успела нагреться до требуемой температуры и были обеспечены условия для удаления газов и неметаллических включений из стали.

Подсчитаем, например, сколько чугуна потребуется иметь в шихте для стали, в которой среднее содержание углерода должно составлять 0,4%. Необходимо, чтобы к моменту полного расплавления в ванне было 0,9% С (с учетом его запаса на период кипения). Если принять угар углерода во время завалки и расплавления шихты равным 40%, то требуется иметь в шихте  $0,9 : 0,6 = 1,5\%$  С. Принимая, что в среднем в чугуне содержится 4% С, а в скрапе 0,2% С, и обозначая количество чугуна через  $x$ , а скрапа  $(100 - x)$ , получим

$$4x + 0,2(100 - x) = 1,5 \cdot 100; \quad x = 34,2.$$

Следовательно, для этой марки среднеуглеродистой стали шихта должна состоять из 34,2% чугуна и 65,8% стального лома.

Необходимо, чтобы в чугуне было не более 0,2% Р и 0,05% S, 1,0—1,5% Si и 1,5—1,8% Mn. Хотя приход тепла от экзотермических реакций при тепловом балансе рабочего пространства печи скрап-процесса не очень большой, но кремний и марганец предохраняют углерод от окисления во время плавления.

*Скрап-процесс на твердом чугуне.* Выше уже отмечали, что практически шихтовку ведут с расчетом на небольшую (до 2%) добавку руды по ходу плавки для облегчения дефосфорации и наводки нового шлака.

Однако нередко по расплавлению в металле бывает слишком высокое или, наоборот, слишком низкое содержание углерода. Расход железной руды в первом случае может превысить 2—3% от массы садки или корректирование углерода осуществляют методом прямого окисления ванны кислородом.

Значительно снижается производительность печи при низком содержании углерода по расплавлению ванны. Для его исправления добавляют в ванну штыковой или зеркальный чугун.

Плавка состоит из заправки печи, завалки и плавления, кипения, раскисления.

**Заправка печи.** По опыту работы сталеваров-скоростников рекомендуют начинать заправку откосов и задней стенки еще до начала выпуска плавки и продолжать заправку по мере выпуска и оголения откосов ванны, не ожидая полного опорожнения ее. Тепловой режим в период заправки поддерживают на уровне 70—80% максимальной тепловой нагрузки.

**Завалка и плавление.** Так как период завалки шихты и плавления при скрап-процессе занимают до  $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$  всего времени плавки, необходимо провести его быстро.

Значительное влияние на скорость плавления оказывает последовательность загрузки входящих в состав шихты материалов. На подину рекомендуют загружать чистый мелкий лом в количестве 10—25% от общей массы стального лома в шихте. Ни в коем случае нельзя загружать на подину известняк. Это вызывает ее зарастание и, кроме того, задерживает формирование нормального шлака.

**Кипение ванны (полировка и доводка).** По расплавлении ванны начальный высокожелезистый шлак скачивают во время дефосфорации, если в готовой стали содержание фосфора не должно превышать 0,05%.

К началу скачивания шлак должен иметь основность 1,7—2 и ванна должна быть хорошо нагрета. Чтобы ускорить окисление фосфора и перевод его в шлак, в печь подают сухую железную руду в количестве не менее 8 кг на 1 т шихты и спустя немного времени сокращают подачу топлива для лучшего вспенивания и схода шлака.

После скачивания наводят шлак нормальной основности путем одновременного введения извести и боксита (или плавикового шпата). В шлаке должно быть не менее 40% CaO и не более 18% SiO<sub>2</sub>. Излишне густой шлак разжижают бокситом, плавиковым шпатом и шамотным боем. Загрузка боксита должна быть прекращена не менее чем за 40 мин до предварительного раскисления. Основность шлака к концу периода доводят до 2,2—3,5.

При содержании в шлаке не менее 40% CaO, не более 10—12% FeO и 12—18% SiO<sub>2</sub> и при температуре, обеспечивающей его жидкоподвижность, содержание фосфора в металле снижается до 0,15%. Температура



ванны должна быть такой, чтобы обеспечить интенсивное кипение с выделением мелких пузырьков. При этом очищается ванна от неметаллических включений и газов.

**Раскисление и легирование.** При производстве спокойной стали широко практикуют предваритель-

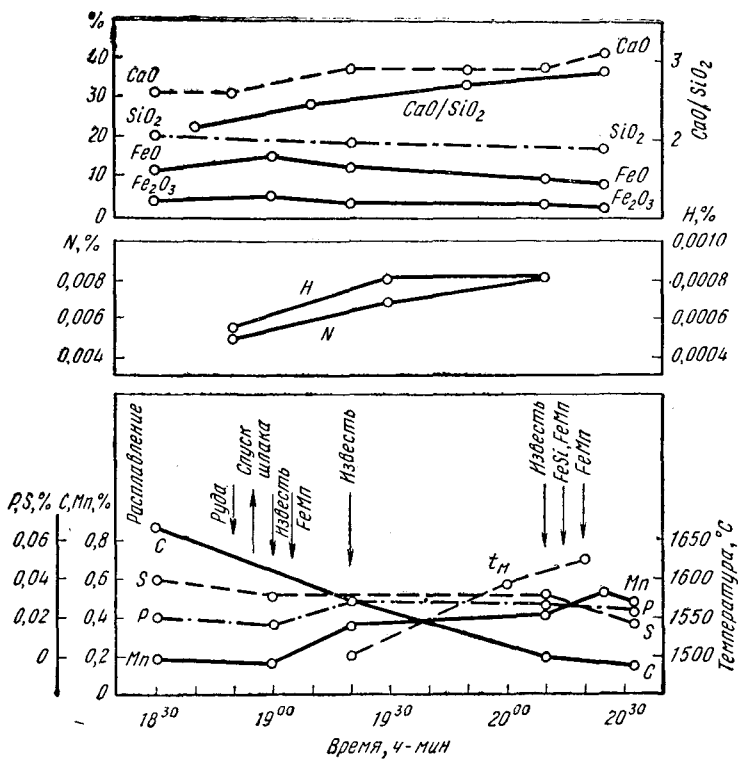


Рис. 101. Изменение содержания примесей в металле и компонентах шлама при обычном скрап-процессе

ное раскисление металла, целью которого является снижение загрязненности стали неметаллическими включениями. Достаточный интервал времени между этой операцией и окончательным раскислением должен обеспечить всплывание в шлак продуктов раскисления и наименьший угар вводимых потом в металл ферросплавов.

К операции предварительного раскисления приступают по достижении в ванне заданного содержания углерода. Наилучшие результаты получают при применении

комплексных сплавов, например силикомарганца. Количество необходимого силикомарганца рассчитывают по кремнию с тем, чтобы ввести в ванну 0,10—0,17% Si.

При отсутствии комплексных сплавов предварительное раскисление осуществляют ферромарганцем (из расчета содержания марганца в стали на нижнем пределе), а спустя 8—10 мин нагретым до 600—700° С ферросили-

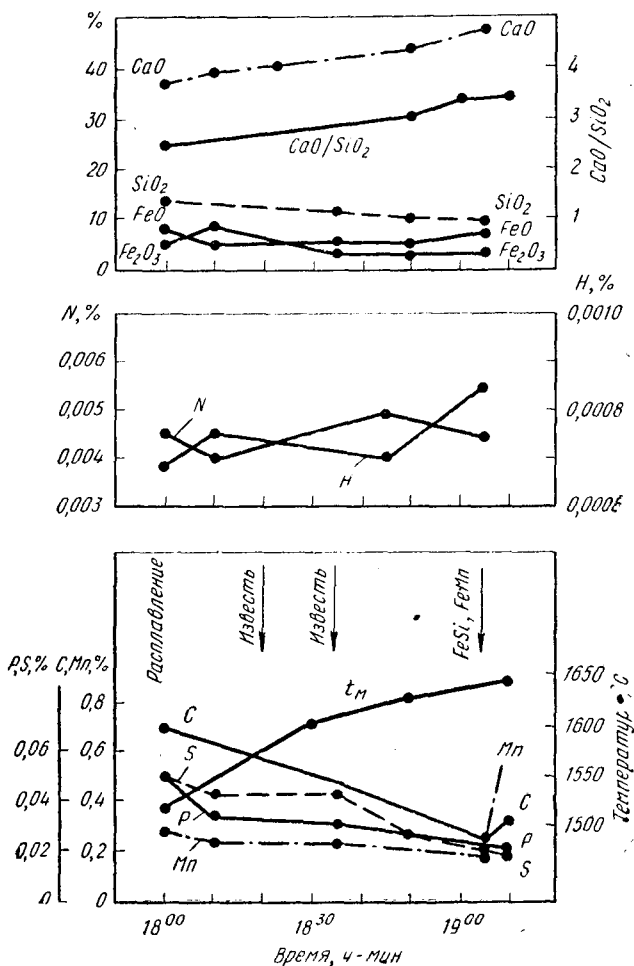


Рис. 102. Изменение содержания примесей в металле и компонентов шлака при скрап-процессе при подаче газообразного кислорода в факел

цием (из расчета введения в ванну 0,10—0,17% Si). Необходимость соблюдения указанной последовательности вызвана желанием получить чистый металл.

Окончательное раскисление и доводку до заданного состава осуществляют в ковше. Диаграммы плавки (рис. 101 и 102) иллюстрируют скрап-процесс при использовании в качестве топлива мазута. Плавки были проведены в обычных условиях и с применением кислорода для интенсификации горения мазута.

*Скрап-процесс на жидком чугуна.* Длительность периодов заливки и плавления при скрап-процессе может быть значительно сокращена, если чугун вводить в жидком виде. Чугун заливают на скрап и известняк, прогретые до температуры, превышающей точку плавления чугуна, что необходимо во избежание закозления садки. При отсутствии жидкого чугуна плавление чушкового чугуна и стального лома осуществляют в вагранках, где получают синтетический чугун.

Применение жидкого чугуна из вагранки при надлежащей организации дает большую производительность и высокий выход жидкой стали, достигающий 94—95% от металлической садки.

Однако при работе вагранок на коксе получают синтетический чугун с высоким содержанием серы, а десульфурация его в ковше содой сопряжена с излишними расходами и охлаждением чугуна на 100—140° С.

Так организован дуплекс-процесс вагранка — основная мартеновская печь на заводе «Роте Эрде» в Аахене, где были установлены 7 мартеновских печей садкой 30—50 т и в вагранках расплавляли чугун, содержащий около 1% кремния.

До заливки чугуна скрап подогревают в печи до температуры 1300° С. Было установлено, что длительность плавки при таком варианте сокращается, выход жидкого металла увеличивается и составляет до 94% от массы металлической садки. Несмотря на явные преимущества применения этого процесса на машиностроительных заводах, его распространению препятствовало обогащение чугуна в вагранке серой из кокса, трудность синхронизации работы вагранки и мартеновских печей.

Эти недостатки в последние годы ликвидированы в результате применения горячего дутья в вагранках и использования в них основной футеровки. Нагрев дутья в вагранках теперь осуществляют путем сжигания части ваграночного газа (17—22% CO, 2% H<sub>2</sub>, 8—12% CO<sub>2</sub>) при предварительном подогреве в рекуператорах до 500° С. Газ, отсасываемый из вагранки на уровне 600—1000 мм ниже завалочного устройства, предварительно проходит через циклон, где очищается от пыли, после чего его направляют в рекуператор. В вагранках может быть использован природный газ.

В результате применения рекуператоров удается поднять температуру дутья и тем самым выпускать из вагранки чугун с температурой на желобе 1500—1520° С. При таком высокотемпературном режиме работы в основной вагранке осуществляют десульфурацию чугуна при помощи шлака основностью 2,0—2,5. В этом случае не требуется обрабатывать чугун в ковше содой даже при работе на шихте, состоящей только из стального лома низкого качества.

В получающемся синтетическом чугуна из шихты, состоящей из стального лома, 20% кокса и 6—12% известняка, содержится 3% С и более и 0,1—0,3% Si (в результате добавки 45%-ного ферросилиция).

На практике доказана целесообразность непрерывной работы вагранки с накоплением чугуна в миксере, наличие которого дает возможность синхронизировать работу вагранок и мартеновских печей. Этот способ работы может быть еще более усовершенствован, так как в настоящее время уже имеются вагранки, работающие на горячем дутье (более 925° С) и на шихте, состоящей из 100% стального скрапа и стружки. Дуплекс-процесс вагранка — мартеновская печь получил в настоящее время развитие в ряде государств, а в самые последние годы получил также развитие дуплекс-процесс вагранка с горячим дутьем — кислородный конвертер.

Науглероживание жидкой ванны. Невозможность заранее определить точный состав шихты для скрап-процесса вследствие сложности определения содержания углерода в покупном скрапе, а также влияния различных факторов, на поддающихся полному учету, иногда приходится повышать содержание углерода в расплавленной ванне путем загрузки чушкового передельного или зеркального чугуна. Но перерасход чугуна ведет к повышению себестоимости стали. В настоящее время используют другой более дешевый способ науглероживания металла — вдувание в него со струей сжатого воздуха или азота порошкообразных углеродсодержащих материалов (табл. 40).

ТАБЛИЦА 40

Углеродсодержащие материалы

| Материал                | Состав сухого вещества при температуре 105°С |                  |     |                |                | Влажность при 105°С, % | Зольность, % |
|-------------------------|--|------------------|-----|----------------|----------------|------------------------|--------------|
|                         | C  | SiO <sub>2</sub> | S   | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |                        |              |
| Графит . . . . .        | 98,8   | —                | 0,1 | —              | —              | 0,2                    | 1,0          |
| Уголь . . . . .         | 90,5   | 2,9              | 1,1 | 0,9            | 1,0            | 2,0                    | 5,4          |
| Антрацит . . . . .      | 90,5   | —                | 1,0 | 0,9            | 1,0            | —                      | 4,3          |
| Кокс . . . . .          | 85,5   | 3,5              | 0,8 | 0,8            | 0,7            | 1,0                    | 8,2          |
| Угольная пыль . . . . . | 69,8   | —                | 0,5 | —              | —              | 1,5                    | 13,3         |

На основании проведенных исследований установлено, что в результате перемешивания ванны при вдувании науглероживателя очень быстро получают металл однородного состава с повышенным содержанием С.

Степень использования вдуваемого карбюризатора различна; она зависит от свойств науглероживателя, температуры ванны, концентрации углерода в ней к моменту начала науглероживания, т. е. от степени окисленности ванны, расхода карбюризатора в единицу времени и размера его частиц. Одна часть углерода усваивается ванной, другая часть выполняет роль раскислителя и уходит из ванны в виде  $\text{CO}$ , а часть с золой успевает всплыть в шлак и расходуется на частичное восстановление окислов шлака.

О влиянии размера частиц на степень использования можно судить по следующим данным: при использовании антрацита с удельной поверхностью  $3 \text{ м}^2$  на  $100 \text{ г}$  и с удельной поверхностью  $1 \text{ м}^2$  на  $100 \text{ г}$  в первом случае усвоился ванной  $61\%$   $\text{C}$ , во втором  $45\%$ . Имеются сведения о положительном влиянии повышения температуры ванны на степень усвоения вдуваемых карбюризаторов.

На рис. 103 изображены кривые, построенные на основании проведенных исследований, характеризующие влияние количества вдуваемого карбюризатора на степень науглероживания мягкой и высокоуглеродистой стали (при построении графика не учитывали углерод, расходуемый на раскисление).

*Скрап-процесс для получения технического железа.*  
В некоторых отраслях промышленности употребляют металл с низким содержанием примесей, например  $0,02\text{—}0,05\%$   $\text{C}$ ;  $0,01\text{—}0,07\%$   $\text{Si}$ ;  $0,01\text{—}0,08\%$   $\text{Mn}$ ;  $0,006\text{—}0,010\%$   $\text{P}$ ;  $0,008\text{—}0,018\%$   $\text{S}$ .

Основными особенностями этого процесса являются следующие:

1. Постепенно возрастающий температурный режим, обеспечивающий достаточный перегрев ванны выше  $1600\text{—}1620^\circ \text{C}$ . Такой перегрев требует применения печи с высокой термической мощностью, работающей на высококалорийном топливе, не содержащем серы.

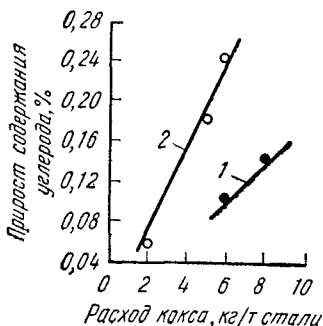


Рис. 103. Зависимость прироста содержания углерода в ванне от расхода карбюризатора на тонну стали:

1 — высокоуглеродистая сталь;  
2 — средне- и низкоуглеродистая сталь (Ладыженский, Тунков)

2. Неоднократное скачивание и наведение новых шлаков по мере выгорания углерода и подъема температуры ванны. Это приводит к нарастанию концентрации окислов железа и окиси кальция с одновременным снижением содержания кислотных окислов и сульфидов в шлаке и снижению в металле углерода, марганца, серы и фосфора.

Трудности, связанные с удалением серы, обязывают тщательно контролировать содержание серы не только в металлической части шихты, но и в топливе, заправочных материалах, плавиковом шпате и др.

Снижение концентрации углерода начиная с 0,06% представляет также немалые трудности.

Как показали опыты, затяжной период удаления остатков углерода может быть сокращен прямым окислением ванны кислородом, который начинают вводить в ванну при 0,2—0,3% С.

Диаграмма (рис. 104) одной из плавов массой 15 т, проведенных этим методом, показывает, что углерод в ванне при концентрации 0,06% окисляется с достаточно высокой скоростью. Для облегчения зарождения пузырьков окиси углерода при низких концентрациях углерода в ванне иногда забрасывают в металл обрезки штрипсового и листового железа. Замечено, что при этом параллельно снижается содержание серы в металле.

Технически чистая сталь относится к категории кипящей стали, хотя в заводской практике бывают случаи изготовления ее в виде спокойной стали. Раскислять сталь в этом случае можно Si, Al, Ca, Zr. Каждый из них обладает высокой раскислительной способностью, но дает тугоплавкие, не способные к коагуляции окислы. При их совместном использовании получают легкоплавкие соединения. Такими сплавами являются Si—Al, Ca—Al, Si—Ca—Al и др. Однако на практике нередко применяют чистый алюминий, который вводят на шомполах в жестяных коробках в ванну и дополнительно в струю металла на желобе.

Физическое строение слитка технически чистой кипящей стали характеризуется глубоким расположением сотовых пузырей. При прокатке этих слитков необходимо соблюдать определенный температурный режим, так как в интервале температур 800—1000° С сталь обладает красноломкостью. Напряжения, возникающие при прокатке при низких температурах, снимают отжигом.

Технически чистая сталь обладает антикоррозийностью и жаростойкостью, хорошей свариваемостью, способностью хорошо воспринимать эмалирование, лужение, оцинковку и выносить глубокую вытяжку, обладает большой магнитной индукцией и малой коэрцитивной силой, что делает ее пригодной для изготовления деталей слаботочной электрической аппаратуры и пр.

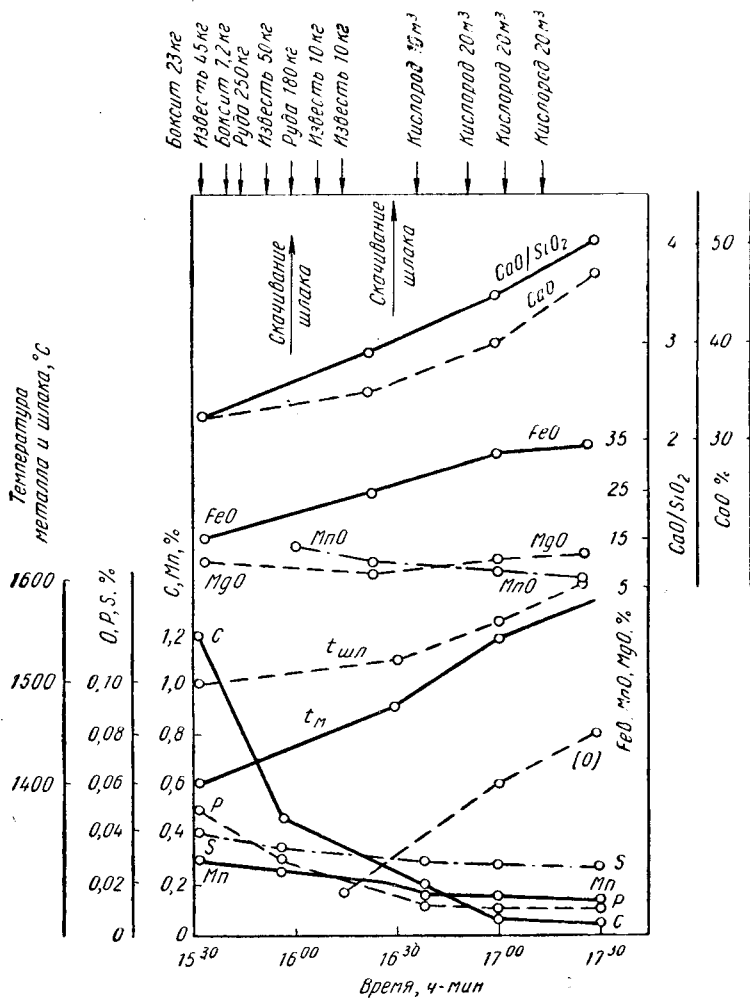


Рис. 104. Выплавка технического железа с использованием газообразного кислорода для продувки ванны

**Карбюраторный скрап-процесс.** Карбюраторный мартеновский процесс обычно расценивают как вынужденный вариант при недостатке чугуна для шихты или даже при полном его отсутствии. Его заменяют углеродом твердых карбюризаторов.

Тугоплавкая шихта этого процесса по сравнению с шихтой обычного скрап-процесса требует проведения плавки в горячо работающих печах во избежание чрезмерного затягивания периода плавления. Длительность плавления может быть сведена к нормальной при использовании кислорода для интенсификации сжигания топлива.

Так как углерод вводят в шихту в требуемом количестве из карбюризаторов, то процесс кипения карбюраторного процесса отличается от обычного скрапного очень высокой основностью шлака.

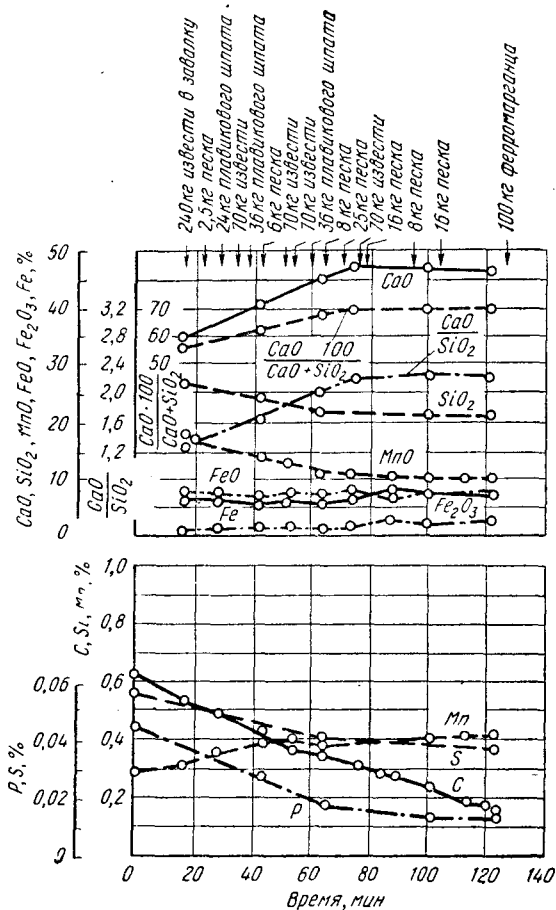


Рис. 105. Изменение содержания примесей в ванне и компонентов шлака в карбюраторном процессе



Продукт окисления кремния  $\text{SiO}_2$  является необходимым компонентом нормального шлака; при его недостатке состав шлака корректируют песком (рис. 105), который забрасывают на шлак. В результате несколько уменьшается вспенивание шлака и улучшается нагрев ванны.

Недостаток в составе шихты марганца компенсируют введением в шихту ферромарганца, зеркального чугуна или марганцевой руды. Так как в шихте мало фосфора и серы, то в большинстве случаев отпадает необходимость скачивания шлака.

Восстановлению марганца способствует всплывание в шлак части неувоенного ванный карбюризатора. Поэтому целесообразно, если по ходу плавки это требуется, загружать на шлак марганцевую руду.

Наилучшими карбюризаторами являются антрацит, графит и кокс, причем последний может быть каменноугольным (с относительно малым содержанием серы), торфяным, смоляным или нефтяным. Древесный уголь, несмотря на низкое содержание золы, вследствие легковесности быстро сгорает при завалке шихты, а часть его всплывает на поверхность шлака. При завалке карбюризаторов необходимо заботиться о возможном предохранении их от бесполезного прямого сгорания в окислительной атмосфере печи и как можно скорее прикрывать стальным ломом. При хорошей методике загрузки шихты можно принять для расчета, что на 1 единицу массы углерода чугуна расходуется 1—2 единицы массы карбюризатора типа кокса или антрацита, 2—3 единицы каменного угля и 3—4 единицы древесного угля.

Карбюраторный вариант скрап-процесса в той форме, в какой он осуществляется в настоящее время (без применения кислорода), сопровождается уменьшением производительности мартеновской печи, увеличением относительного расхода горючего, сокращением кампании работы печи, повышением расхода раскислителей. Но вместе с тем при карбюраторном скрап-процессе снижается стоимость шихты и угар элементов (увеличивается выход стали).

Вопрос об экономической выгоде этого процесса в нормальных условиях производства следует решать отдельно в каждом конкретном случае.

### *Интенсификация скрап-процесса кислородом*

Еще в 1926 г. К. Г. Трубин предложил использовать кислород в рабочем пространстве мартеновской печи в качестве распылителя мазута в форсунках с целью повысить теоретическую температуру горения топлива.

Теоретическую температуру горения топлива можно определить по формуле

$$t_{\text{теор}} = \frac{Q_x + Q_{\text{ф.т}} + Q_{\text{ф.в}} - q_{\text{дис}}}{v_{\text{ср}}},$$

где  $Q_x$  — химическое тепло топлива;

$Q_{\text{ф.т}}$  — физическое тепло нагретого в регенераторах топлива;

$Q_{\text{ф.в}}$  — физическое тепло нагретого в регенераторах воздуха;

- $q_{\text{дис}}$  — тепло, потерянное при диссоциации трехатомных ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) газов;
- $v$  — удельный объем продуктов сгорания при сжигании данного топлива;
- $c_p$  — удельная теплоемкость получившихся продуктов сгорания.

Из формулы видно, что для повышения теоретической температуры горения топлива надо повышать степень нагрева воздуха и топлива до момента их смешения для сгорания. Хорошо получать меньше дымовых газов при сгорании единицы топлива и меньшую его удельную теплоемкость.

Однако можно искусственно повысить теоретическую температуру горения топлива. Например, если топливо сжигать не в обычном воздухе, а в воздухе, обогащенном кислородом до 27—30%, то количество продуктов сгорания (дымовых газов) будет меньше в результате снижения содержания азота. В самом деле, когда топливо сжигается в воздухе, то на каждый объем кислорода, поступающего с этим воздухом, приходится 3,762 объема азота, не принимающего участия в горении, т. е. балластного газа, но забирающего тепло на его нагрев до температуры горения.

При обогащении воздуха кислородом уменьшается количество продуктов сгорания в результате снижения количества балластного азота. Тепла же от горения топлива выделяется столько же, сколько и в первом случае. Но так как на нагрев меньшего количества продуктов сгорания уходит меньше тепла, то повышается теоретическая температура горения и соответственно температура факела пламени будет выше.

При скрап-процессе особенно большое значение имеет теплопередача излучением от факела шихтовым холодным материалам во время завалки и расплавления. Наибольшей излучательной способностью обладают трехатомные газы:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ . Двухатомные газы также способны излучать ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ), но незначительно и при расчетах их излучение не принимают во внимание.

Продукты сгорания всегда содержат  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , их сумма достигает 30%, что придает факелу известную степень черноты. Лучеиспускательная способность факела зависит от степени черноты. Численное значение коэффициента излучения абсолютно черного тела  $C_0 =$

$= 4,96 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{°K}^4)$ . Но в природе абсолютно черных тел нет. Поэтому пользуются понятием серого тела, т. е. коэффициент абсолютно черного тела умножают на коэффициент степени черноты  $\epsilon$ . Таким образом, приведенный коэффициент излучения серого тела равен  $C = \epsilon C_0$ .

Для общего случая теплообмена излучением между двумя поверхностями уравнение закона Стефана — Больцмана имеет вид

$$Q = C \left[ \left( \frac{T_{\phi}}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_x}{100} \right)^4 \right] F \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}),$$

где  $C$  — приведенный коэффициент излучения серого тела;  
 $T_{\phi}$  — эффективная условная температура факела, °K;  
 $T_x$  — усредненная температура воспринимающей тепло поверхности (холодных материалов);  
 $F$  — поверхность, м<sup>2</sup>.

Из этой формулы видно, как важна высокая температура факела, так как количество переданного тепла на площадь ванны (или еще нерасплавившегося скрапа) зависит от разности четвертых степеней температуры факела и холодных материалов, а также степени черноты пламени. Практически степень черноты пламени при хорошем топливе составляет 0,35—0,55. При обогащении факела кислородом вследствие меньшего содержания азота в продуктах сгорания относительная концентрация  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в газах возрастает, что приводит к увеличению степени черноты факела. Необходимо иметь в виду, что во многих случаях степень черноты определяется не только  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в факеле, но и громадным количеством мельчайших частиц сажистого углерода, образующихся при разложении углеводородов.

Таким образом, подача кислорода в факел очень важна для интенсификации для скрап-процесса. Однако, как это установлено на основании заводской практики, значительно обогащать воздух кислородом ( $\alpha > 28\%$ ) нецелесообразно (рис. 106). Так, при обогащении воздуха кислородом до 27—28% кривая изменения теоретической температуры горения топлива резко возрастает, а при дальнейшем обогащении факела кислородом кривая ста-

новится все более пологой, что связано с очень большими затратами тепла на разложение  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Теоретическая температура горения топлива хотя и продолжает увеличиваться, но так медленно, что вряд ли уже оправдываются расходы на кислород для обогащения факела.

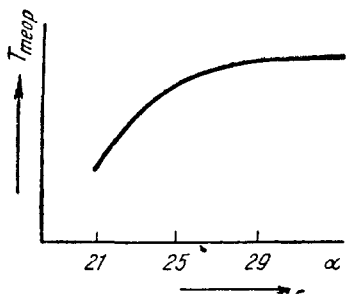


Рис. 106. Повышение теоретической температуры горения топлива в зависимости от степени обогащения воздуха кислородом

По этой причине на всех заводах работают с максимальным обогащением воздуха для горения кислородом до 24—29%.

Принято считать, что в мартеновской печи теплопередача в основном осуществляется излучением, но в современных печах скорость газа у поверхности ванны очень велика, и расчеты показывают, что доля тепла конвекции в начале факела может составлять 40%, и следовательно, этот вид тепла необходимо учитывать.

При подаче кислорода в факел в три-четыре раза увеличивается окислительная способность печи, которая оценивается количеством кислорода (кг/ч), поглощенного металлом из газов печи через шлак. Например, при одной и той же площади пода без обогащения кислородом факела ванна поглотила кислорода 406 кг/ч, а при обогащении до 28% 1717 кг/ч.

В настоящее время повсеместно подают кислород для интенсификации горения топлива через форсунки и горелки только во время завалки и расплавления шихты. Недостатком описываемого метода является относительно высокий расход кислорода (15—25 м<sup>3</sup>/т).

*Метод резки скрапа кислородной струей.* Этот метод используют также для ускорения плавления шихты путем измельчения струей кислорода нагретого примерно до 1400°С скрапа. Однако использовать рабочее пространство мартеновской печи для разделки скрапа нецелесообразно. Практика подтвердила, что это приводит к более частому ремонту рабочего пространства, и поэтому способ не получил распространения. Во время резки скрапа происходило бурное образование паров окислов железа, которые губительно влияли не только на

кладку рабочего пространства, но и засоряли регенеративную насадку и зашлаковывали верхние ее ряды. Большой угар металла приводил к уменьшению выхода жидкого металла и к частым случаям низкого содержания углерода по расплавлению.

### *Метод прямого окисления жидкой ванны кислородом*

Газообразный кислород вводят в жидкую ванну мартеновской печи для ускорения процесса окисления примесей, особенно углерода. В случае необходимости корректирования процесса при высоком содержании углерода или при холодном расплавлении ванны и при производстве стали с низкими концентрациями углерода (особенно типа технически чистого железа) этот способ оказался эффективным.

При достаточной интенсивности продувки скорость окисления углерода в 2—3 раза выше обычно наблюдаемой. При продувке металла ванна быстро нагревается. Например, при введении в металл 1%  $O_2$  от массы садки температура ванны повышается минимум на  $20^\circ C$ .

При изучении теории окисления углерода автор установил важность для течения этой реакции иметь газовую фазу как границу, где должны зарождаться пузырьки  $CO$ . При вдувании в ванну кислорода появляется громадное число пузырьков активного газа. Это и обуславливает высокие скорости окисления углерода.

Метод прямого окисления оказался эффективным для дефосфорации при скачивании первичных железистых шлаков. Интенсивный барботаж и связанное с ним увеличение поверхности контакта металла со шлаком способствуют быстрому окислению фосфора, десульфурации, понижению газонасыщенности ванны, благоприятствуют коагуляции и всплыванию неметаллических включений.

Но продувка ванны кислородом связана с окислением железа. Пары, пыль, твердые частицы окислов и брызги шлака отрицательно влияют на огнеупорную кладку рабочего пространства и ускоряют зашлакование насадок. Можно приблизительно считать, что срок службы главного свода, на который не оказывает влияния подача кислорода первым методом, при втором и третьем методах сокращается на 20—30%.

Образование дымовых газов, пыли и брызг, уносимых с дымовыми газами или воспринимаемых кладкой,

обуславливает понижение выхода жидкой стали (до 0,5—1,5%). Примерный состав пыли в дымовых газах следующий: 80—86%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 1,18—2,56%  $\text{SiO}_2$ ; 0,30—1,43%  $\text{CaO}$ ; 0,3—0,7%  $\text{Mn}$ ; 1,10—1,64%  $\text{S}$ ; 0,23—1,92%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,63—0,97%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , т. е. основным компонентом пыли в газах является  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Размер взвешенных в газе частиц достигает 2 мкм. Поэтому при использовании кислорода для продувки ванны необходимы установки для очистки газов.

*Комбинированный метод применения кислорода.* Одновременное применение всех указанных способов ввода кислорода, получившее название «комбинированного» метода, оказалось наиболее эффективным. Применение комбинированного метода при степени обогащения факела до 26—27%  $\text{O}_2$  и форсированной загрузке шихты дало возможность увеличить производительность печи с динасовым сводом на 22—48% при одновременном снижении расхода мазута в среднем на 20%. При этом расход кислорода составлял в среднем 32,5 м<sup>3</sup>/т стали. В случае замены динасового свода хромагнетитовым и обогащения воздуха для горения до 28—30%  $\text{O}_2$  в периоды завалки и плавления производительность печей возросла до 40—60%, а удельный расход топлива сокращался примерно на 20—30%.

Раньше кислород в жидкую ванну вдували под давлением 5—10 ат при помощи стальных газовых трубок диаметром 0,5—1,5'. При помощи защитной футеровки или специальных обмазок удавалось удлинить срок службы трубок. Затем для этой цели сконструировали водоохлаждаемое сопло, наконечник которого устанавливают над поверхностью ванны на высоте 75—150 мм.

Эти сопла, вводимые через загрузочные окна печи, заменили другими односопловыми и многосопловыми фурмами, устанавливаемыми в задней стенке или в своде печи. Фурмы изготовляют из бесшовных труб с медным наконечником и снабжают водяным охлаждением.

Для исследования значения физического (барботажа) и химического воздействия на ванну при подаче кислорода в нее вводили газы следующего состава: 100%  $\text{O}_2$ ; 90%  $\text{O}_2$ ; 70%  $\text{O}_2$ ; 44%  $\text{O}_2$ ; компрессорный воздух и 100%  $\text{N}_2$ . Установлено, что продувка любым газом интенсифицирует процесс обезуглероживания даже при применении чистого азота. Но по мере возрастания в газе концентрации кислорода, т. е. когда к физическому

влиянию (барботажу) добавляется химическое действие кислорода, скорость обезуглероживания возрастает.

*Скрап-рудный (рудный) мартеновский процесс со спуском шлака.* Для хранения чугуна используют миксер. Неактивный миксер цилиндрической формы нельзя использовать для проведения подготовительных реакций путем создания активных шлаков, так как это вызвало бы быстрый износ футеровки, а конструкция миксера исключает возможность поддержания его футеровки в исправном состоянии. В миксере проходит лишь реакция



Шлаки в неактивном миксере формируются из разъедаемой футеровки миксера и футеровки заливочных ковшей, из попадающего в миксер вместе с чугуном шлака доменного процесса и из продуктов небольшого окисления примесей чугуна в самом миксере. Поэтому состав миксерных шлаков не может быть постоянным. Примерный состав шлаков следующий: 18—35%  $\text{SiO}_2$ ; 2,5—5,0%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3,0—7,0%  $\text{CaO}$ ; 0,2—1,0%  $\text{MgO}$ , 0—25%  $\text{FeO}$ ; 17—40%  $\text{MnO}$ ; 7—32%  $\text{MnS}$ .

Необходимо принимать меры чтобы эти шлаки не попадали в ванну мартеновской печи. Скачивание их из миксера необходимо, хотя и весьма затруднительно, вследствие повышенной вязкости, усугубляемой примесью графита («спели») и коксика из чугуновозных ковшей. Но для скачивания сконструированы специальные машины. В связи с этим другие методы обессеривания в самой доменной печи, обработка чугуна содой при выпуске его в ковш и другие более новые методы внепечного обессеривания приобрели важное значение. На рис. 107 показана конструкция современного миксера.

На заводах с полным металлургическим циклом экономически целесообразен мартеновский передел с большим содержанием (55—75%) жидкого чугуна в шихте. Другой составляющей шихты является скрап. Окисление примесей ванны форсируют при помощи богатой железной руды, т. е. по технологии скрап-рудного процесса.

Руду преимущественно вводят в завалку вместе с известняком до заливки чугуна и частично на шлак по ходу процесса (в период рудного кипения).

*Порядок завалки.* Существенную роль в формировании активного дефосфорирующего шлака играет порядок завалки твердой шихты (до заливки чугуна). Чтобы

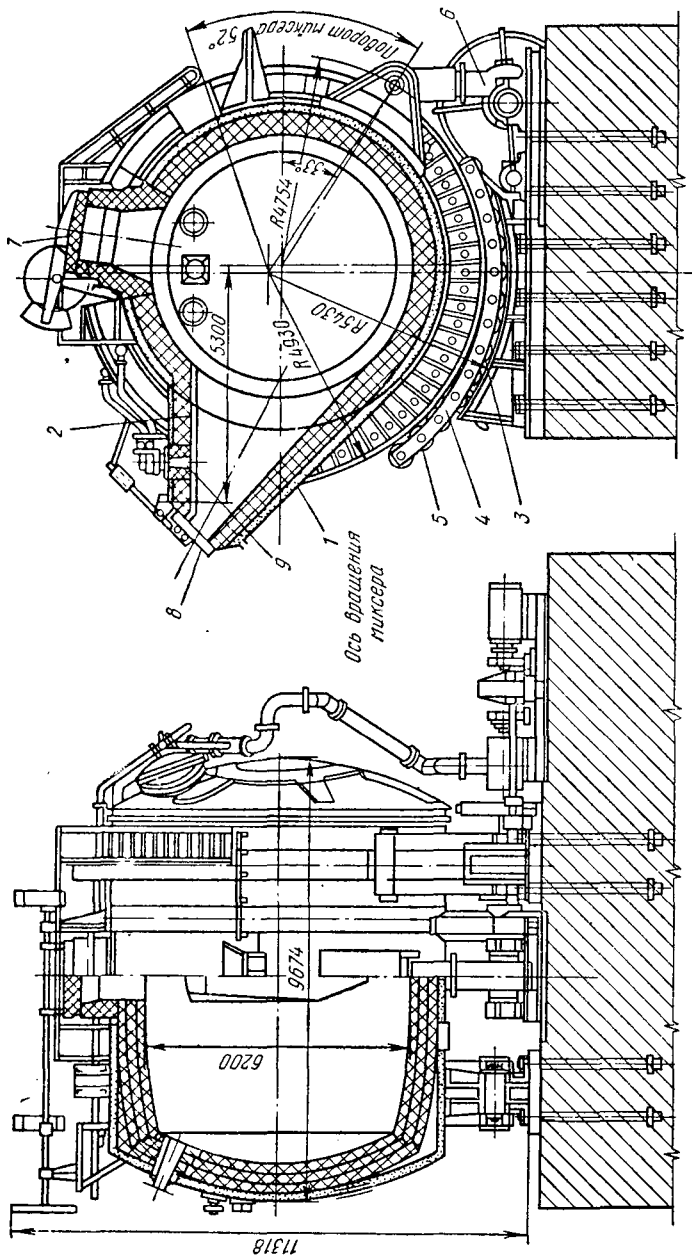


Рис. 107. Миксер:

1 — кожух; 2 — футеровка; 3—5 — роликовые опоры; 6 — механизм поворота; 7 — крышка заливочного отверстия; 8 — крышка выпускного отверстия; 9 — газовая горелка



предохранить подину печи от повреждений, ее покрывают вначале слоем мелкой обрезки, затем задают известняк и железную руду и, наконец, — крупный скрап. На практике отказались от завалки известняка непосредственно на подину с целью уберечь ее от зарастания.

Количество железной руды и известняка в завалку, обеспечивающих заданное содержание углерода в металле по расплавлению и получение активного дефосфорирующего шлака нужной консистенции, подсчитывают по номограммам, построенным с учетом содержания примесей (C, Si, Mn и P) в чугунах, содержания  $Fe_2O_3$  и  $SiO_2$  в железной руде и содержания CaO и  $SiO_2$  в известняке.

Весь чугун заливают без задержки на хорошо подогретую шихту после заправки порогов.

Считают, что стальная часть шихты плавится в ванне в две стадии. В первой стадии, которая длится до тех пор, пока температура жидкой ванны ниже температуры плавления твердой стальной части шихты, плавление последней происходит в результате ее науглероживания чугуном. Во второй стадии, когда температура стального скрапа достигает температуры ванны, твердая составляющая просто растворяется без предварительного науглероживания.

При соблюдении определенного теплового режима в процессе завалки шлакообразование после заливки чугуна протекает энергично и быстро формируется достаточно активный железисто-известковый шлак. Во избежание больших потерь железа с удаляемым шлаком в виде FeO и корольков спускать шлак следует не ранее чем через 10—15 мин после заливки всего чугуна в ванну. К этому времени концентрация FeO в шлаке понижается. В табл. 41 приведены составы шлака, выпускаемого в период плавления из больших печей. Спуск первичного пенистого шлака в количестве до 5—6% от массы металла крайне необходим для дефосфорации и десульфурации ванны и улучшения теплопередачи.

Задолго до расплавления металлической части шихты температура ванны становится достаточной для разложения известняка. «Известковое» кипение, проходящее в результате реакции  $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ , ускоряет процесс окисления примесей и в результате барботажа прогрев ванны.

При хорошо налаженном шлаковом режиме можно сейчас же по расплавлению без затраты времени на на-

Состав основных компонентов сбегающего шлака  
раннего периода плавления, %

| Способ ведения плавки                                | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | MnO* | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|--|------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|------|------|-------------------------------|
| При обычном скрап-рудном процессе . . .              | 23-26            | 1-3                            | 17-23 | 2-3                            | 19-24 | 5-6  | 7-9  | 2-3                           |
| При использовании кислорода в факе . . .             | 21-24            | 1-3                            | 18-24 | 2-3                            | 24-27 | 5-7  | 7-9  | 2-3                           |
| При использовании кислорода в факе и ванну . . .     | 20-23            | 1-3                            | 20-26 | 2-4                            | 20-27 | 5-9  | 7-9  | 2-3                           |
| При подаче больших количеств кислорода в ванну . . . | 18-20            | 1-3                            | 28-36 | 4-6                            | 20-26 | 8-11 | 7-9  | 2-3                           |

\* При переделе чугуна, содержащего марганца 1,5—1,8%, содержание MnO в сбегающих шлаках достигает 15—20%.

водку нового шлака начать полировку плавки. Длительность полировки (или рудения плавки) зависит от состава ванны по расплавлению, состояния шлакового и температурного режимов. Желательно, чтобы период полировки — от расплавления до «чистого кипения» (доводки) — был минимальным.

Период чистого кипения — доведения металла до заданого по углероду составу — оказывает решающее влияние на свойства стали, так как энергичный барботажи ванны способствует нагреву, очищению ее от неметаллических включений и находящихся в растворе газов.

Наличие в печи относительно малого количества шлака позволяет активизировать его небольшими периодическими добавками руды (в общей сложности до 3% от массы металла), скачиванием шлака и одновременным повышением его основности.

Характерным для скачиваемого шлака является более низкое содержание в нем окислов железа и более высокая основность по сравнению со шлаком, удаляемым после заливки чугуна. Состав скачиваемого шлака: 19,3% SiO<sub>2</sub>; 12,5% FeO; 5,2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 38,3% CaO; 7,6%

MnO; 2,6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 10,2% MgO. Дальнейшее очищение металла от серы и фосфора осуществляют путем повышения основности конечного шлака.

Для примера современного скрап-рудного процесса со спуском шлака на рис. 108 изображено изменение состава металла и шлака в процессе плавки рельсовой стали массой 370 т на КМК. На этом комбинате впервые была освоена выплавка маломарганцовистого чугуна (0,45—0,65% Mn) и передел его в сталь, что привело к значительному увеличению производительности доменных и мартеновских печей на этом комбинате, снижению себестоимости чугуна и стали.

Из диаграммы плавки следует, что вскоре после заливки чугуна начался спуск шлака. Всего было спущено 25 т шлака. В это время проходила интенсивная дефосфорация металла. По кривым видно, как постепенно изменяется состав шлака и его основность в результате перехода извести в шлаковый раствор и поведения серы и марганца в металле. Согласно материальному балансу плавки, следует, что со спускаемым шлаком было унесено до 12% S от ее общего количества в шихте. Во время плавления в шлак перешло серы не меньше, чем при работе на обычном по содержанию марганца чугуне.

Плавка была раскислена в печи ферромарганцем: на струю при сливе металла по желобу в два ковша добавляли 45%-ный ферросилиций и алюминий. К концу плавки достигается приемлемый для мартеновского процесса коэффициент распределения серы между шлаком и металлом, что можно объяснить достаточно высокой концентрацией CaO в шлаке. Учитывая, что в процессе плавки не применяли кислород, можно признать темп рафинирования ванны удовлетворительным.

Дефосфорация при скрап-рудном процессе осуществляется, как видно из анализа шлакового режима, в начале процесса под влиянием железистых шлаков с образованием преимущественно соединений (FeO)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и частично (CaO)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и (CaO)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, значительная часть которых скачивается, а к концу процесса — в основном в результате добавки извести с образованием (CaO)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и (CaO)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

*Выплавка хромоникелемолибденовой стали скрап-рудным процессом.* Плавки в 350-т печи без использования кислорода (жидкого чугуна 72%, скрапа 28%) проводили по следующей технологии.

Шлак спускали через летку в задней стене и через порог среднего садового окна в первой половине периода плавления в количестве 2,5 чаш.

Активность шлака поддерживали трехкратной подкидкой железной руды. Новый шлак наводили при помощи извести, боксита и железной руды. Легирование никелем и молибденом осуществляли после завершения дефосфорации.

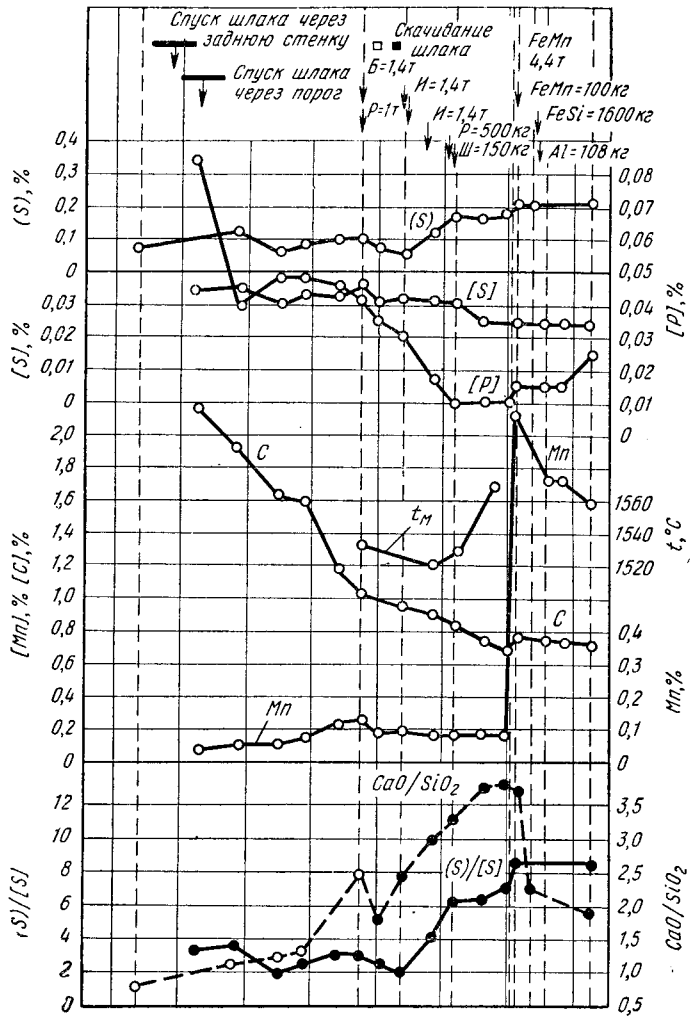
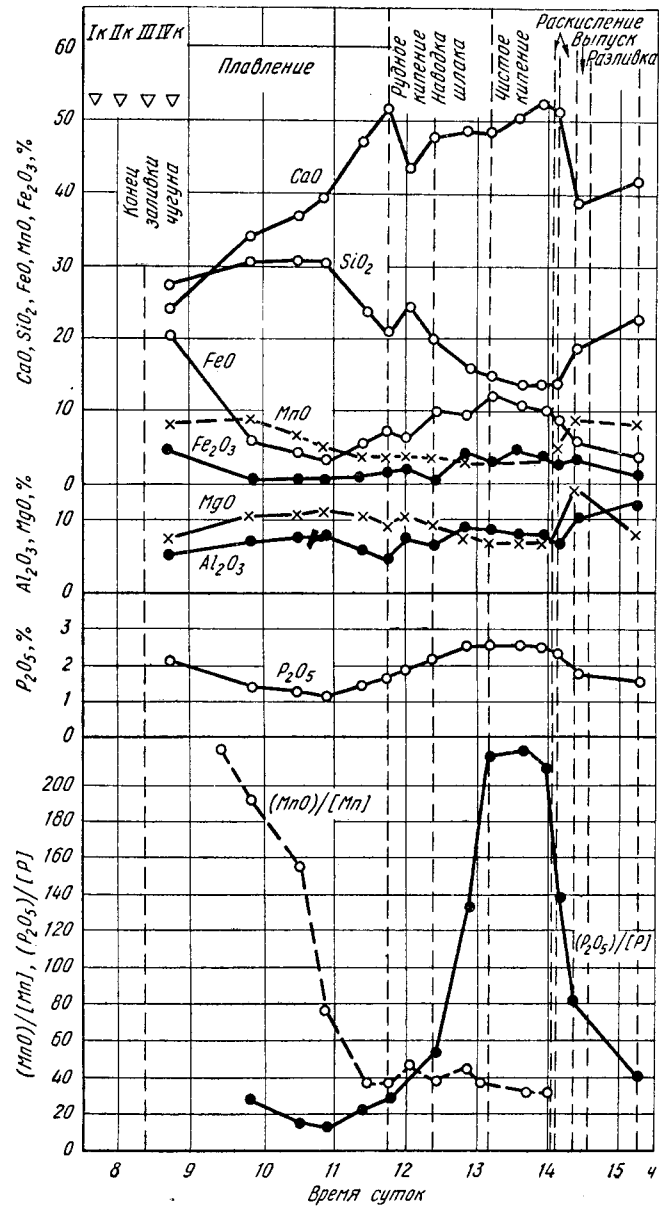


Рис. 108. Плавка спокойной стали скрап-рудным



процессом в печи садкой 370 т (КМК)

*Показатели скрап-рудного процесса со спуском шлака.* Общее количество спускаемого шлака достигает 8—9% от массы металла, и к моменту расплавления обычно остается в ванне 5—6% шлака. Спуск шлака имеет преимущества и недостатки. Преимуществами являются уменьшение толщины шлакового покрова и связанное с этим сокращение длительности плавки, а также сокращение расхода СаО на следующие периоды плавки в связи с тем, что вместе со шлаком из ванны удаляется значительная доля SiO<sub>2</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Недостатком спуска шлака является потеря марганца со шлаком, приводящая к тому, что в металлической ванне по расплавлению концентрация марганца снижается до 0,15% (а часто до 0,08—0,12%) по сравнению с 0,2—0,3% Мп при отсутствии спуска шлака и теряется значительное количество железа со спускаемым шлаком. Следовательно, спуск шлака приводит к уменьшению выхода жидкой стали примерно на 2% по отношению к массе металлической садки, несмотря на высокую степень восстановления железа из руды.

В табл. 42 приведены материальный и тепловой балансы основной мартеновской плавки, проведенной скрап-рудным процессом с применением кислорода для рафинирования ванны.

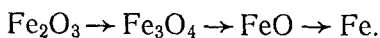
*Рудный процесс без спуска шлака.* Большие потери железа с уходящим из печи шлаком привели к убеждению о нецелесообразности такой операции при переделе обычного малофосфористого мартеновского чугуна в сталь неотвественного назначения.

Однако, несмотря на высокий выход годного при выплавке без скачивания шлака, вследствие ряда недостатков и экономической нецелесообразности эта технология не нашла применения.

### *Тепловые эффекты реакций скрап-рудного и рудного процессов*

Известняк при нагревании начинает заметно разлагаться на СаО и СО<sub>2</sub> при 500° С; при 900° С разложение заканчивается.

Разложение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проходит в определенной последовательности:



Материальный баланс основной мартеновской плавки  
емкостью 500 т скрап-рудным процессом  
с применением кислорода для рафинирования металла  
А. Материальный баланс на 100 кг шихты  
(до раскисления)

| Поступило на плавку, кг                  |         | Получено, кг                   |         |
|--|---------|--------------------------------|---------|
| Чугуна жидкого . . .                     | 65,000  | Стали . . . . .                | 102,864 |
| Стального лома . . .                     | 35,000  | Шлака . . . . .                | 11,580  |
| Железной руды . . .                      | 13,740  | СО от окисления уг-            |         |
| Известняка . . . . .                     | 4,170   | лерода . . . . .               | 6,060   |
| Извести . . . . .                        | 1,020   | СО <sub>2</sub> от разложения  |         |
| Заправочного мате-                       |         | известняка . . . . .           | 1,453   |
| риала и из свода . . .                   | 1,700   | Н <sub>2</sub> О из влаги руды |         |
| Кислорода техноло-                       |         | и известняка . . . . .         | 0,356   |
| гического . . . . .                      | 0,856   |                                |         |
| Кислорода из атмо-                       |         |                                |         |
| сферы печи . . . . .                     | 0,827   |                                |         |
|  |         | Всего . . . . .                | 122,313 |
| Всего . . . . .                          | 122,313 |                                |         |
| Б. Тепловой баланс рабочего пространства |         |                                |         |
| Приход, %                                |         | Расход, %                      |         |
| Физическое тепло чугуна                  | 13,50   | Энтальпия:                     |         |
| Тепло экзотермических                    |         | стали . . . . .                | 28,20   |
| реакций . . . . .                        | 19,50   | шлака . . . . .                | 5,17    |
| Тепло шлакообразо-                       |         | уходящих газов . . . . .       | 50,77   |
| вания . . . . .                          | 0,70    | Тепло на разложение из-        |         |
| Химическое тепло при-                    |         | вестняка, нагрев газов         |         |
| родного газа и мазута . . .              | 43,00   | шихты и испарение              |         |
| Физическое тепло воз-                    |         | влаги . . . . .                | 4,84    |
| духа . . . . .                           | 23,30   | Тепло на охлаждение            |         |
|  |         | печи и излучение . . . . .     | 11,02   |
| Всего . . . . .                          | 100,00  | Всего . . . . .                | 100,0   |

В температурных условиях мартеновской печи  $Fe_2O_3$  не может находиться в свободном состоянии, так как начало образования  $FeO$  наблюдают при 200—450° С в зависимости от типа руды, а появление  $Fe$  — около 700° С. Одновременное введение в печь известняка и руды приводит к образованию химических соединений, в которых

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  играет роль кислотного окисла  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Образование относительно легкоплавких ферритов кальция приводит к расплавлению одновременно загруженных известняка и железной руды и образованию на подине печи еще до заливки жидкого чугуна железисто-известковистого шлака типа  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

В табл. 43 приведены результирующие данные приближенного расчета тепловых эффектов реакций окисления примесей в ванне для различных условий подогрева руды и известняка или руды и извести при температуре ванны 1300 и 1600°С. Сопоставление полученных данных позволяет сделать ряд принципиальных выводов для скрап-рудного процесса (табл. 43).

ТАБЛИЦА 43

Тепловые эффекты реакций окисления примесей рудой  
в основной печи при различных условиях

| Окисляющийся элемент | Температура ванны, °С | Руда, флюс                                | Температура руды и флюса, °С | Результирующий тепловой эффект, кал | Тепловой эффект на единицу $\text{O}_2$ , кал |
|----------------------|-----------------------|---|------------------------------|-------------------------------------|---|
| Si                   | 1 300                 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO             | 0                            | -13 754                             | -143  |
|                      | 1 600                 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO             | 0                            | -118 854                            | -1240   |
|                      | 1 300                 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO             | 1000                         | +173 046                            | +1800   |
|                      | 1 300                 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CaCO}_3$ | 0                            | -360 220                            | -3752   |
|                      | 1 600                 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CaCO}_3$ | 0                            | -489 614                            | -5100   |
| P                    | 1 300                 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO             | 0                            | -33 271                             | -139  |
|                      | 1 600                 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO             | 0                            | -277 591                            | -1157   |
|                      | 1 300                 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO             | 1000                         | -393 765                            | +1640   |
|                      | 1 300                 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CaCO}_3$ | 0                            | -726 187                            | -3020   |
|                      | 1 600                 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CaCO}_3$ | 0                            | -1 018 975                          | -4250   |
| Mn                   | 1 300                 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$                   | 0                            | -7 007                              | -145  |
|                      | 1 600                 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$                   | 0                            | -41 087                             | -856  |
|                      | 1 300                 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$                   | 1000                         | +462 273                            | +965  |
| C                    | 1 300                 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$                   | 0                            | -152 199                            | -3170   |
|                      | 1 300                 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$                   | 1000                         | -98 823                             | -2060   |

Окисление примесей ванны Si, Mn и P, которое протекает в начальной стадии процесса, сопровождается выделением тепла, если железная руда предварительно нагрета.

Введение руды и флюса в холодном состоянии в жидкую ванну как в начале процесса, так и в конечной его стадии всегда сопряжено с поглощением значительного количества тепла.

Окисление углерода рудой при всех условиях также сопровождается поглощением большого количества тепла.

Отсюда следует, что принятый в современной практике работы мартеновских печей скрап-рудным процессом на жидком чугуна метод предварительного нагрева руды и известняка на подине печи одновременно со скрапом перед заливкой чугуна в печь является экономически выгодным.

### *Интенсификация скрап-рудного процесса кислородом*

Рассмотрим особенности использования кислорода при скрап-рудном процессе, являющемся в настоящее время основным в мировом производстве стали.

Как показали проведенные в различных странах исследования, использование кислорода для повышения температуры факела пламени при скрап-рудном процессе существенно сокращает не только теплотехнический период плавки (завалка + прогрев + заливка чугуна + плавление), но и период окисления углерода.

Для примера рассмотрим работу печей садкой 250 т с подачей 65—70% чугуна в шихту. В качестве топлива используют смешанный газ с теплотой сгорания 2000—2500 ккал/м<sup>3</sup>. В печах выплавляют кипящую сталь.

При обогащении воздуха для горения лишь до 25% O<sub>2</sub> и расходе кислорода в теплотехнический период 35 м<sup>3</sup>/т стали средняя продолжительность плавки составляет ~6,0 ч; она приблизительно на 20% меньше продолжительности плавки, проведенной без применения кислорода. Одновременно удельный расход топлива снижается на ~20%.

Увеличение степени обогащения воздуха кислородом с 25 до 33% позволяет увеличить тепловую нагрузку печи, что приводит к дальнейшему сокращению продолжительности плавки (на 60%) и удельного расхода топлива (на 35%). Скорость окисления углерода достигает 0,9% С/ч.

Использование кислорода для интенсификации горения топлива в теплотехнический период плавки позволяет регулярно выпускать на 250-т печи четыре плавки в сутки.



Достигаемое ускорение обезуглероживания ванны под факелом, обогащенным кислородом, обусловлено не только более высокой температурой факела, но и его повышенной окисленностью, а также окисленностью шлаков. Однако при использовании кислорода для интенсификации сжигания топлива получаемый эффект ускорения плавки значительно меньше, чем при использовании кислорода для непосредственной продувки ванны, а расход кислорода очень большой. Поэтому в современной практике скрап-рудного процесса стараются во время плавки подавать кислород в факел только до момента слива чугуна в ванну, а затем его подают только для продувки ванны.

Этот метод интенсификации мартеновской плавки оказывается особенно эффективным при плавке стали скрап-рудным процессом с большим расходом чугуна. Считают целесообразным уже через 15—20 мин после заливки в ванну жидкого чугуна (а на некоторых заводах и раньше) начинать продувку ванны кислородом, отключая при этом подачу кислорода в факел, т. е. в факел подается кислород только во время быстрой завалки шихты и в период ее прогрева. На многих заводах ванну продувают кислородом через несколько кислородных многосопловых фурм, установленных в своде печи.

При продувке ванны кислородом усиливается перемешивание под действием энергии струи кислорода. Усиление перемешивания в результате ускорения реакции окисления углерода в свою очередь увеличивает скорость поглощения ванной кислорода из рабочего пространства печи. Но часть вдуваемого кислорода расходуется и на окисление железа, формируя закись железа, одна часть которой растворяется в ванне, а другая переходит в шлак. Чем ниже концентрация углерода в ванне, тем больше закиси железа переходит в шлак.

В настоящее время в СССР и за рубежом осуществляют поиски дальнейшего развития способа интенсификации плавки вдуванием в ванны большегрузных печей кислорода с интенсивностью 6000—13500 м<sup>3</sup>/ч. Чтобы снизить угар железа и потери железа с корольками и с сбегаящими шлаками, кислород в ванну подают по ступенчатому графику, так как до нагрева ванны до 1470°С будет окисляться преимущественно железо, а не углерод. Во время спуска первичных шлаков в ванну садкой 500—600 т кислород вдувают с интенсивностью

3500—4000 м<sup>3</sup>/ч, позже 5000—8000 м<sup>3</sup>/ч, а во время доводки — снова с интенсивностью 4000—6000 м<sup>3</sup>/ч. Во время продувки ванны кислородом в реакционной зоне развивается высокая температура (около 2400° С) в результате окисления элементов металла, в том числе и железа, проходит испарение железа и окислов.

При такой методике ведения плавки углерод окисляется с очень высокой скоростью, и ванна успевает нагреться до необходимой температуры выше изменяющейся температуры ликвидуса, чему в значительной степени способствует дожигание выделяющихся из ванны больших количеств окиси углерода. Это позволяет снизить подачу топлива в печь, что обеспечивает минимальный расход условного топлива на тонну стали (39—30, 88—84 и 72—68 кг соответственно в печах садкой 250, 500 и 600 т). Общий расход кислорода колеблется от 30 до 45 м<sup>3</sup>/т, из которых до 70% вдувают в ванну. Достигается высокая производительность — 81—87 т/ч (а на форсированных плавках 103 и 109 т/ч).

Недостатком метода непосредственной продувки ванны являются большие абсолютные потери железа со сбегающими и скачиваемыми шлаками. При интенсивной подаче кислорода в ванну содержание FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сбегающих шлаках достигает соответственно 32—44 и 4—8%. В этих шлаках, характеризующихся большой вязкостью, вследствие их гетерогенности имеются еще и корольки железа. Кроме того, потери железа на пылеобразование при продувке доходят до 4 кг/т стали вместо 1 кг при подаче кислорода в факел. Эти потери вместе с потерями в виде корольков и окислов железа в шлаке, а также с угаром примесей велики, поэтому выход готовой стали в этом случае довольно низкий (87—91%).

На основании опытов, проведенных на многочисленных плавках, выведены некоторые эмпирические формулы, характеризующие важные технологические параметры при использовании больших количеств кислорода для продувки ванны. Скорость окисления углерода в период продувки металла кислородом описывается линейным уравнением, которое не очень заметно изменяется в зависимости от числа фурм, по которым подводят кислород:

$$v_c = 0,46 + 0,067l.$$

Концентрацию суммарной закиси железа в скачиваемых шлаках при пересчете  $\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,35 \text{FeO}$  приближенно можно определить по формуле

$$\% \Sigma (\text{FeO}) = 19 + 4 I^{0,76}.$$

Скорость нагрева ванны во время продувки описывается линейным уравнением

$$v_t = 56 + 7,2 I,$$

- где  $I$  — интенсивность продувки ванны кислородом, тыс.  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  
 $\% \Sigma (\text{FeO})$  — общее содержание железа в шлаке, пересчитанное на  $\text{FeO}$ , %;  
 $v_t$  — скорость нагрева ванны в период продувки,  $^\circ\text{C}/\text{ч}$ ;  
 $v_c$  — скорость окисления углерода за период продувки, %  $\text{C}/\text{ч}$ .

На различных заводах используют неодинаковую интенсивность продувки ванны кислородом: низкую — 6—9  $\text{м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$ , среднюю — 10—15  $\text{м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$  и высокую — 18  $\text{м}^3/(\text{т}\cdot\text{ч})$  и более.

При организации плавов, проходящих с обогащением факела кислородом и в последующие периоды при продувке ванны кислородом, требуется ускоренная завалка шихты, особенно стальной ее части, для того, чтобы значительно сократить продолжительность завалки. При обогащении факела до 25 и 30% кислорода и при организации продувки ванны кислородом, особенно на печах садкой 300—600 т, необходимо скорость завалки увеличить соответственно до 240 и 360 т/ч. Понятно, что для обеспечения такой скорости завалки плотность лома в мульдах или пакетов должна быть не менее 2,5 т/ $\text{м}^3$ .

На плавках с использованием больших количеств кислорода снижается удельный расход твердых окислителей на 30% и более и известняка на 16—30% по сравнению с плавками без продувки ванны.

Понятно, что при такой интенсифицированной работе печи стойкость ее футеровки снижается в среднем на 3—11%. В результате увеличиваются холодные и горячие простои до 12%. Стойкость свода при продувке ванны примерно на 20% ниже, чем при подаче кислорода только в факел.

На рис. 109 показан тепловой и технологический режимы плавки в 250-т печи Макеевского завода с интен-

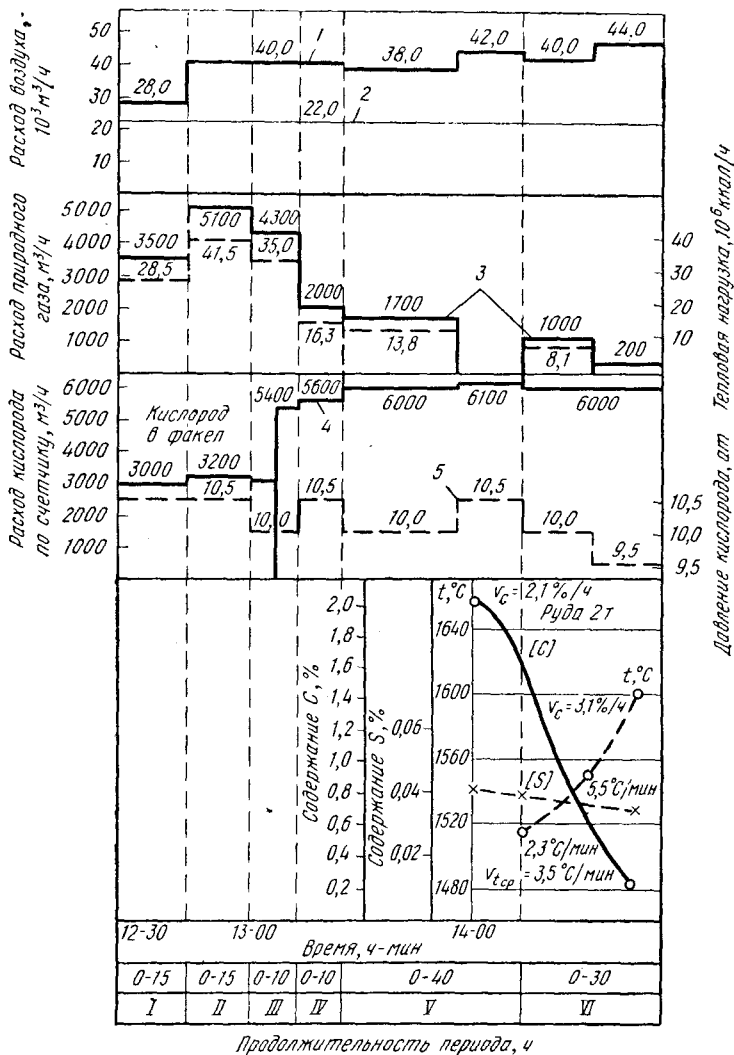


Рис. 109. Тепловой и технологический режимы плавки скрап-рудного процесса с интенсивной продувкой ванны кислородом:

I — заправка; II — завалка шихты; III — прогрев; IV — заливка чугуна; V — плавление; VI — доводка; 1 — расход основного воздуха; 2 — расход дополнительного воздуха; 3 — расход природного газа; 4 — подача кислорода в ванну; 5 — давление кислорода

сивной продувкой ванны кислородом: основные изменения окисления углерода и скорости нагрева ванны, а также расхода кислорода. При общем удельном расходе кислорода  $42,2 \text{ м}^3/\text{т}$  в ванну подавали  $32,6 \text{ м}^3/\text{т}$  и в факел  $9,6 \text{ м}^3/\text{т}$ .

При увеличении удельного расхода кислорода на продувку ванны соответственно сокращается, как было отмечено выше, расход руды и флюсов. Следовательно, уменьшается количество шлака и вместе с ним количество теряемого железа в сбегавшем и в скачиваемом шлаке.

Скачиваемый из ванны шлак составляет  $\frac{2}{3}$  от общего количества шлака. Для уменьшения потерь железа со шлаками целесообразно задерживать в печи на некоторое время шлак, который вследствие высоких скоростей окисления углерода обедняется закисью железа.

На таких плавках создаются особо благоприятные условия формирования шлака с достаточной основностью. Быстрому растворению извести в шлаке способствует повышенное содержание в них закиси железа.

Особенно важно регулировать подачу кислорода в ванну в течение периода плавления, увеличивая расход кислорода лишь к тому моменту, когда ванна разогреется и реакция углерода сможет стать активной. Оказывается, на раннем этапе периода плавления, когда температура ванны еще не достигла  $1480\text{—}1470^\circ \text{C}$ , в результате расплавления в это время лома нельзя достичь высоких скоростей обезуглероживания металла независимо от интенсивности подачи кислорода в ванну. Вводимый в ванну кислород вскоре после заливки чугуна расходуется главным образом на окисление кремния, марганца, фосфора и железа. Поэтому с целью уменьшения угара железа и потерь его в шлаках и на пылеобразование важно установить для каждой печи ступенчатый график подачи кислорода в ванну в период плавления. Скорость нагрева ванны при таком сверхвысоком расходе кислорода ( $32,6 \text{ м}^3/\text{т}$ ) достигала  $160\text{—}200^\circ \text{C}/\text{ч}$ .

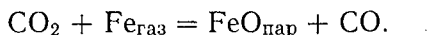
Содержание пыли в отходящих газах изменяется от  $8 \text{ г}/\text{м}^3$  при расходе кислорода  $1800 \text{ м}^3/\text{ч}$  до  $40\text{—}26 \text{ г}/\text{м}^3$  при расходе кислорода  $8000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . При большей интенсификации запыленность продуктов сгорания еще более увеличивается.

Количество пыли может изменяться в зависимости от положения фурм при продувке (в металле, в шлаке или

на границе шлак — металл), количества сопел в них, уровня шлака в ванне и т. п. Меньше пыли образуется при установке фурмы на границе шлак—металл и при погружении фурмы в металл. Уменьшение содержания кислорода в продувочной смеси до 75% ведет к снижению пылеобразования, так как температура металла в локальной зоне снижается. Еще меньше образуется пыли при продувке ванны воздухом.

Установлено, что период максимального пылеобразования совпадает с периодом максимальной скорости обезуглероживания ванны, достигающей 1,8—2,2% С/ч. Для скрап-рудного процесса с расходом жидкого чугуна около 70% указанный период наблюдают при содержании 2,3—1,2% С в ванне.

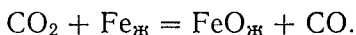
Более интенсивное пылеобразование в период максимальных скоростей обезуглероживания ванны объясняют дополнительным окисляющим воздействием двуокиси углерода на пары железа по реакции



В зоне реакции двуокись углерода будет взаимодействовать с железом по реакции  $\text{CO}_2 + \text{Fe}_{\text{ж}} = \text{FeO}_{\text{ж}} + \text{CO}$ ; при превышении равновесного содержания СО — с углеродом:



Если же диффузия углерода из объема металла к поверхности реакционной зоны мала, то будет окисляться железо:



Из изложенного следует, что подачей кислорода можно добиться значительного сокращения длительности плавки в результате ускорения окисления углерода и нагрева металла и тем самым снизить удельный расход топлива и значительно повысить производительность печи.

Но для этого необходима определенная организационно-техническая подготовка производства. Сюда входит обеспечение скоростной завалки шихты с интенсивностью 250—360 т/ч, достаточной интенсивности и длительности продувки металла кислородом, использование в кладке рабочего пространства печи высокостойких огнеупорных материалов, обеспечение скоростных горячих и холодных ремонтов, уборки шлака из шлаковиков и поднаса-

дочного пространства регенераторов и ликвидации узких мест во всех отделениях сталеплавильного цеха.

Для улучшения стойкости печи необходимо поднять свод и широко внедрять торкретирование стен и свода рабочего пространства. Необходимо организовать быструю смену чаш для уборки сбегáющего и скачиваемого шлака, организовать регулярную продувку или промывку водой под большим давлением насадок регенераторов и организовать очистку дымовых газов до допустимых норм запыленности.

Необходимо также подвергнуть анализу целесообразность форсирования работы одной-двух печей в цехе или перевода определенного количества печей цеха на форсированную работу и консервацию остальных печей. Эти вопросы нуждаются в предварительном изучении, так как из практики известно, что при форсировании одной печи в цехе часто возникают трудности в планировании работы всего цеха.

*Плавка стали в двухванной печи.* Ранее было отмечено, что при вдувании в ванну больших количеств кислорода в периоды плавления и доводки выделяется много окиси углерода. Если успеть сжечь над ванной эти газы, то выделившегося тепла окажется значительно больше, чем его требуется для процесса.

В это время было бы рационально добавлять в ванну руду в качестве охладителя, но этого нельзя делать, так как имеется опасность вызвать большие выбросы шлака и металла на площадку. Поэтому поиски способа использования выделяющейся из ванны в огромном количестве подогретой окиси углерода явились одним из стимулов разработки нового процесса производства стали — плавки в двухванной печи.

Пусть две ванны *А* и *Б* с общим сводом над ними соединены каналом, по которому движутся газы (рис. 110). В каждой ванне имеется выпускное отверстие для металла, высоко расположенное отверстие в задней стенке для спуска шлака в период плавления, загрузочные окна, в одном из которых порог выполнен низким для спуска шлака.

Выплавка стали в двухванной печи осуществляется таким образом: если в ванне *А* металл продувают кислородом, то в ванну *Б* в это время загружают скрап и сыпучие материалы, которые подгреваются факелом, регенерируя часть его тепла. Топливом для ванны *Б* слу-

жит в основном окись углерода дымовых газов, поступающих по соединительному каналу из ванны *А* под влиянием тяги трубы и при помощи сопла-эжектора, установленного в своде над ванной *Б*. Поступающую окись углерода сжигают в струе кислорода. Следует учесть,

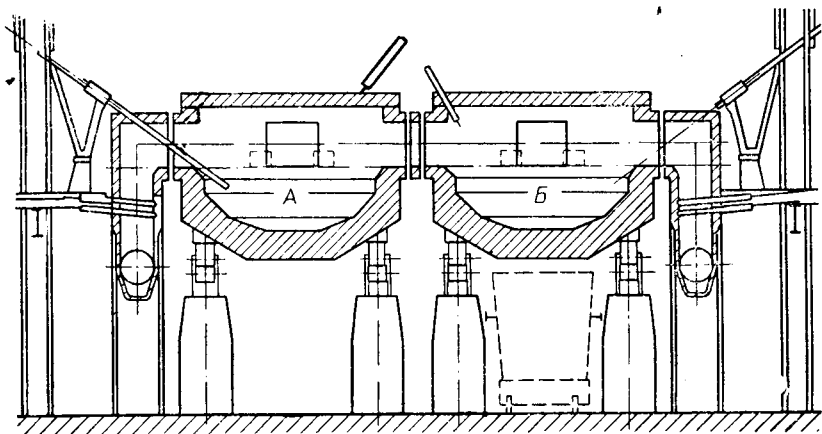


Рис. 110. Схема двухванной сталеплавильной печи

что при продувке ванны *А* кислородом топливо, как правило, не подают, а если и применяют, то его сжигают в струе кислорода. Поэтому концентрация горячей  $CO$  в поступающих в ванну *Б* дымовых газах довольно большая.

Кроме того, в своде над ванной *Б* установлены кислородные фурмы, а также газо-кислородные горелки для подвода, если необходимо дополнительного топлива для подогрева лома и флюсов.

По окончании выпуска стали из ванны *А* меняют направление движения дымовых газов от ванны *Б* к ванне *А*, после чего в ванну *Б* заливают чугун на ранее подогретые скрап, руду и флюсы. Затем начинают продувать ванну *Б* кислородом, а в ванну *А* быстро загружают лом, руду и флюсы, т.е. начинается новый цикл. В своде над ванной *А*, так же как и над ванной *Б*, установлены кислородные фурмы, газо-кислородные горелки и сопло-эжектор.

Для осуществления работы по намеченной схеме при известном расходе чугуна определенного химического состава и скрапа известного состава необходимо подобрать



такую интенсивность подачи кислорода в ванну, чтобы продолжительность периодов заправки печи, завалки шихты, подогрева и заливки чугуна в одну из ванн была равна продолжительности периодов плавления и доводки в другой ванне. При указанном требовании будет соблюдено равенство тепловых балансов в одной и другой ванне. В случае использования химически холодного чугуна или при незначительном его расходе может потребоваться корректирование теплового режима подачей топлива через газо-кислородные горелки.

В СССР, на Череповецком металлургическом заводе, работает печь с двумя ваннами садкой по 300 т каждая на шихте, состоящей из химически холодного жидкого чугуна (60%) и скрапа (40%). Расчетная продолжительность цикла составляет 3,5 ч с выпусками из ванн через каждые 1 ч 45 мин. В этой стационарной печи нет регенераторов, что удешевляет ее строительство и эксплуатацию. В своде над каждой ванной установлены три кислородные фурмы, семь газо-кислородных горелок и одно сопло-эжектор. В торцах печи размещены по две запасные газо-кислородные горелки. Даже в период освоения печи была достигнута производительность 119,5 т/ч (а на лучших плавках 146,4 т/ч) при расходе условного топлива 29 кг на тонну стали, но удельный расход кислорода составлял более 60 м<sup>3</sup>. На этой печи выплавляют в год более 1200 тыс. т стали.

На ММК уже несколько мартеновских печей переделаны на двухваннные и работают с расходом около 71% жидкого чугуна и 29% скрапа, обеспечивая весьма высокую производительность при низком расходе топлива и огнеупоров.

В течение всей плавки в шлаках двухванной печи содержатся высокие концентрации окислов двух- и трехвалентного железа. Скорость окисления углерода достигает 0,015—0,024% С/мин даже при содержании в ванне менее 0,4% С и увеличивается до 0,019—0,027% С/мин при более высоких концентрациях углерода:

Содержание пыли в продуктах сгорания доходило до 15—20 г/м<sup>3</sup>. Были проведены опыты продувки ванны газо-кислородной смесью (природный газ 32 м<sup>3</sup>/т + кислород 45 м<sup>3</sup>/т), на которых наблюдали уменьшение пылеобразования.

Большие потери железа со сбегаящими шлаками, корольками и в виде пыли, а также низкий расход или

полное исключение руды из шихты на этих печах обусловили низкий выход годного. На одном заводе он составил 87,7%, а на другом 88,3%. Это указывает на необходимость дальнейшего совершенствования технологии плавки в двухванных печах.

Преимуществами этих печей перед мартеновскими печами являются простота конструкции, низкие капитальные затраты на строительство, низкий расход огнеупоров, топлива и более высокая годовая производительность, регламентированный выпуск металла небольшими порциями (300 т), что позволяет организовать четкую работу в стрипперном отделении и в отделении нагревательных колодцев. Двухванные печи эксплуатируются также в Канаде, ЮАР, ЧССР и Польше.

### *Передел высокофосфористого чугуна*

Его осуществляют несколькими способами в качающейся мартеновской печи.

*Способ Тальбота.* Сталь плавят в качающейся печи садкой 150—350 т. При полной готовности металла по химическому составу печь быстро наклоняют в сторону разливочного пролета, выпускают только металл (без шлака) и притом лишь частично (раскисление и науглероживание осуществляют на желобе и в ковше). Раньше в ковш выпускали до 40% металла, в последнее время — от 70 до 90% садки. Обнажившиеся откосы подправляют; остающийся в печи шлак активизируют присадкой обожженной извести и железной руды и вводят скрап.

После сформирования шлака осторожно заливают необходимое количество чугуна (до полной садки). Бурный ход реакций окисления углерода, фосфора и других примесей приводит к обогащению шлака окислами фосфора и обеднению его железом. Сливают, наклоняя печь вперед, образующийся фосфористый шлак. После этого добавляют известь и железную руду для наведения нового шлака, и процесс окисления примесей до получения мягкого металла ведут обычным путем. Затем снова частично выпускают металл и цикл повторяют.

### *Способ завода «Азовсталь»*

В шихту 400-т качающейся печи вводят 25% лома и 75% жидкого чугуна следующего состава: 0,45—0,55% Si; 1,8—2,0% Mn; 0,065% S; 1,5—1,6% P.

Отапливают печь природным газом, выплавляют кипящую и рельсовую сталь.

Длительность плавки сокращают в результате повышения степени обогащения воздуха кислородом в периоды завалки, прогрева и заливки чугуна до 29%.

Высокоокислительный факел обеспечивает быстрое формирование высокожелезистых и основных (до 38% CaO) дефосфорирующих шлаков.

Получение из высокофосфористого чугуна рельсовой стали с относительно высоким содержанием углерода возможно только при максимальной дефосфорации в период плавления. Такие условия создают, непосредственно вводя кислород в ванну.

При комбинированном методе применения кислорода (табл. 44) ускоряется процесс, снижается относительный расход топлива и кислорода и не ухудшается качество фосфатного шлака.

При продувке ванны кислородом увеличивается скорость окисления углерода до 0,7—0,9% С/ч и интенсивность окисления фосфора. Это связано с тем, что барботаж, вызываемый окислением углерода, усиливает перемешивание металла со шлаком, вследствие чего ускоряются обменные процессы между ними.

Продолжительность периодов плавления и доводки сокращается в зависимости от количества вводимого в ванну кислорода (до 32,0%) по сравнению с продолжительностью этих периодов при работе без продувки, но с вводом кислорода в факел.

Технологию выплавки рельсовой стали на заводе «Азовсталь» строят следующим образом. В оставшийся в печи от предыдущей плавки шлак (и около 20 т металла), содержащий 43—47% CaO; 8—13% FeO; 5—7% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 7—9% SiO<sub>2</sub>, добавляют известняк и руду, а затем стальной лом.

После прогрева материалов в течение 40—50 мин заливают весь чугун.

Примерно через час после этого выпускают фосфористый шлак (первые 2 чаши) состава: 13—14% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 10—12% FeO; 28—32% CaO; 14—18% MnO; 18—20% SiO<sub>2</sub>. В шлаках двух последующих чаш (через 2,0—2,5 ч после заливки чугуна) содержится 15—18% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 34—38% CaO; 8—10% FeO; 10—12% MnO; 14—17% SiO<sub>2</sub>.

**Эффективность применения кислорода  
при комбинированном его использовании**

| Показатели  | Плавки с применением кислорода для обогащения воздуха для горения | Плавки с применением кислорода, введенного в ванну в период плавления, м <sup>3</sup> |          |           |           |
|---|---|---|----------|-----------|-----------|
|   |   | до 900  | 900—1800 | 1800—2700 | 2700—3600 |
| Число плавок . . . . .  | 18  | 12  | 18       | 7         | 4         |
| Продолжительность суммы периодов плавления и доводки, ч-мин . . . . .               | 9—20  | 8—43  | 8—00     | 7—13      | 6—29      |
| Расход кислорода для обогащения воздуха горения на плавку, м <sup>3</sup> . . . . . | 9840  | 7750  | 6460     | 6370      | 4840      |
| Расход в ванну для прямого окисления в период плавления . . . . .                   | —   | 720   | 1280     | 2160      | 3020      |
| Расход в ванну в период кипения, м <sup>3</sup> /ч . . . . .                        | —   | 800   | 855      | 1080      | 1405      |
| Удельный расход кислорода, м <sup>3</sup> /т . . . . .                              | 28,3  | 26,6  | 24,7     | 27,7      | 26,1      |
| Удельный расход топлива, кг/т . . . . .   | 163,2   | 158,0   | 155,7    | 152,2     | 140,5     |
| Масса садки, т . . . . .  | 352,4   | 350,6   | 351,8    | 352,6     | 354,6     |
| Дано в завалку, т:  |   |   |          |           |           |
| чугуна . . . . .  | 262,5   | 270,6   | 271,3    | 268,0     | 264,0     |
| лома . . . . .  | 89,9  | 80,0  | 80,5     | 84,6      | 90,6      |
| руды . . . . .  | 30,8  | 33,8  | 33,4     | 30,3      | 31,3      |
| известняка . . . . .  | 25,5  | 23,2  | 22,4     | 22,3      | 21,5      |
| Скорость окисления за период плавления, %/ч:  |   |   |          |           |           |
| углерода . . . . .  | 0,30  | 0,39  | 0,42     | 0,51      | 0,58      |
| фосфора . . . . .   | 0,227   | 0,258   | 0,313    | 0,370     | 0,394     |
| Скорость окисления за период доводки, %/ч:  |   |   |          |           |           |
| углерода . . . . .  | 0,190   | 0,172   | 0,200    | 0,204     | 0,204     |
| фосфора . . . . .   | 0,021   | 0,026   | 0,021    | 0,022     | 0,018     |

| Показатели                              | Плавки с применением кислорода для обогащения воздуха для горения | Плавки с применением кислорода, введенного в ванну в период плавания, м <sup>3</sup> |          |           |           |
|---|---|--|----------|-----------|-----------|
|   |   | до 900   | 900—1800 | 1800—2700 | 2700—3600 |
| Состав шлака по расплавлению, %:        |   |  |          |           |           |
| CaO . . . . .                           | 39,0  | 37,5   | 40,0     | 34,1      | 36,0      |
| SiO <sub>2</sub> . . . . .              | 13,7  | 13,1   | 13,5     | 13,8      | 13,7      |
| FeO . . . . .                           | 7,65  | 11,35  | 9,12     | 11,24     | 15,5      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . . | 17,45   | 17,30  | 17,46    | 17,55     | 16,61     |

После спуска фосфористых шлаков добавляют известь, окалину и боксит и наводят новый шлак, под которым осуществляют полировку ванны и чистое кипение. Уже во второй половине периода доводки добиваются содержания в шлаке 46—48% CaO; 6—9% SiO<sub>2</sub> и 6—7% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, т. е. основности 3,5—3,8. Лишний шлак сливают для активации кипения, которое длится 30—40 мин.

По достижении в ванне 0,62—0,65% С вводят весь необходимый высокоуглеродистый ферромарганец и выпускают металл. Во время выпуска в ковш добавляют 45%-ный ферросилиций и алюминий. В первый ковш на зеркало металла насыпают теплоизолирующую смесь, а при наполнении второго ковша стараются как можно раньше добавить ферросилиций. Попавший частично печной шлак загущают в ковше доломитом и известью с целью предупреждения восстановления из него фосфора.

После выдачи плавки в печи оставляют около 20 т металла и весь конечный шлак, затем цикл выплавки стали повторяют.

*Аякс-процесс.* На заводе Эпплби Фродингем (Англия) разработана и внедрена на шести качающихся мартеновских печах садкой 300 т новая технология выплавки стали из жидкого фосфористого предварительно обработанного в активном миксере чугуна (100%) с подачей кислорода в факел и в ванну. Этот процесс называют Аякс-процессом. Для отопления печей применяют коксовый газ и мазут. Расход кислорода для интенсификации горения не превышает 5 м<sup>3</sup>/т стали. Трехсоловые фурмы для продувки ванны кислородом устанавливают в своде

головок и направляют под углом  $27-34^\circ$  к поверхности ванны. Через эти фурмы подают в ванну кислорода около  $25 \text{ м}^3/\text{т}$  стали. При Аякс-процессе выход жидкой стали составляет  $\sim 92\%$ . Расход тепла равен  $0,227 \cdot 10^6$  ккал/т стали (рис. 111).

На печи, работающей Аякс-процессом, осуществлен ряд конструктивных усовершенствований: с каждой сто-

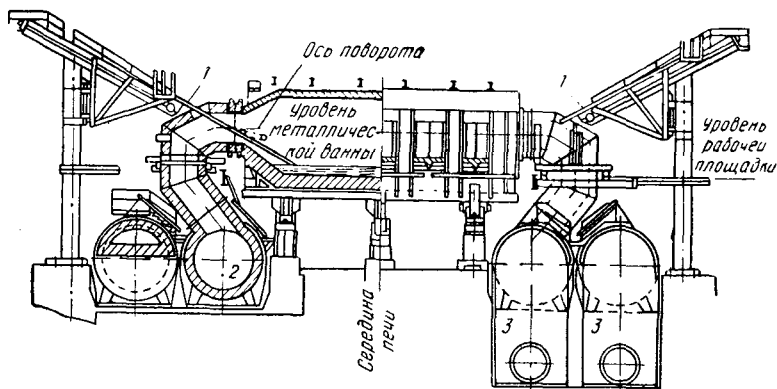


Рис. 111. Схема печи «Аякс»:

1 — кислородные фурмы; 2 — шлаковик; 3 — регенераторы

роны печи установлено по два заключенных в металлические кожухи шлаковика и регенератора цилиндрической формы, эксплуатируемых поочередно. В результате применения подвижных вертикальных каналов переключение печи с одного шлаковика и регенератора на другой осуществляется на ходу через каждые четыре недели работы. Переключение длится несколько часов. При помощи мостового крана легко заменяют эти элементы печи и передают их к определенному месту в цехе для ремонта.

На этих печах по сравнению с обычными достигают большей производительности при меньших эксплуатационных расходах. В ванне печи при выдаче готовой стали остается около 20 т металла и весь конечный шлак. На время продувки ванны кислородом с интенсивностью  $2300 \text{ м}^3/\text{ч}$  топливо отключают. В печах выплавляют мягкую сталь, предназначенную для листов, подвергаемых глубокой вытяжке.

## *Технико-экономические показатели основного мартеновского процесса*

Показателями производства стали в мартеновской печи являются ее производительность и себестоимость тонны готовой стали. Эффективность работы мартеновских печей определяют по их часовой и годовой производительности. Иногда используют такой показатель съема стали с 1 м<sup>2</sup> площади пода печи в сутки. Так как площадь пода печи величина не постоянная и довольно условная, то лучше пользоваться часовой и годовой производительностью печи в годных слитках.

К холодным простоям печи относят время, затраченное на все операции по ремонту, которые осуществляют при полном охлаждении ее рабочего пространства, а также время на сушку и разогрев после окончания ремонта. Горячими простоями считают все перерывы в работе печи между плавками, а также ремонты печи во время нахождения в ней шихты (расплава), не связанные с полным охлаждением печи или с временной остановкой процесса плавки стали.

Номинальным временем работы печи считают время нахождения печи в горячем состоянии; оно равно календарному времени работы в течение определенного периода без учета времени на холодные простои. Номинальное время означает производственное время и в свою очередь делится на фактическое время работы печи и продолжительность горячих простоев. Таким образом, фактическое время работы печи равно номинальному времени, за вычетом времени, ушедшего на горячие простои.

На передовых заводах СССР продолжительность холодных и горячих ремонтов составляет 6—7%, т. е. печь в течение 22—25 суток в году ремонтируют, а остальные 340—343 суток она работает (в ней выплавляют сталь).

Приведем приблизительный расчет производительности мартеновской печи садкой 500 т, работающей скрап-рудным процессом с использованием кислорода только для продувки ванны. В печи проводят в сутки четыре плавки кипящей стали. В каждой плавке в среднем выход годных слитков составляет 92% от массы металлической садки. Часовая производительность  $500 \cdot 0,92 : 6 = 76,66$  т; годовая производительность будет  $500 \cdot 0,92 \cdot 4 \cdot 340 = 625\ 600$  т годных слитков.

При выплавке качественной и легированной стали несколько удлинится время плавки, и производительность печи уменьшается. При планировании производства это учитывают, вводя в расчет коэффициент трудности выплавки стали каждой марки, который колеблется от 1,0 до 1,25.

Если принять площадь пода 500-т печи на уровне порогов завалочных окон равной 105 м<sup>2</sup>, то съем стали будет составлять  $76,66 \cdot 24 : 105 = 17,5$  т/(м<sup>2</sup>·сутки). Полученный расчетом съем стали выше получаемого на заводах.

Годовая производительность является главным и основным показателем работы печи. Если в течение года печь работает неодинаково и бывают простои, то годовой показатель ее работы будет низким.

В настоящее время при подсчете ожидаемой годовой производительности печей различной садки учитывают применяемые средства интенсификации. Эти показатели с учетом запланированных про-

## Планируемые показатели работы мартеновских печей

| Показатели  | Садка печи (чугун + скрап), т |         |         |         |         |         |         |         |         |           |
|---|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------|
|   | 50                            | 100     | 130     | 200     | 250     | 300     | 400     | 500     | 600     | 900       |
| Годовая производительность при работе скрап-процессом без кислорода, т в годных слитках   | 75 000                        | 110 000 | 130 000 | 170 000 | 190 000 | 220 000 | —       | —       | —       | —         |
| Годовая производительность при работе скрап-рудным процессом с умеренной интенсивностью продувки ванны кислородом, т в годных слитках | —                             | —       | —       | 310 000 | 340 000 | 370 000 | 430 000 | 500 000 | 570 000 | 800 000   |
| То же, с повышенной интенсивностью продувки   | —                             | —       | —       | 540 000 | 570 000 | 600 000 | 670 000 | 740 000 | 810 000 | 1 000 000 |
| Суммарные простои (горячие + холодные), % календарного времени  | 6                             | 6       | 6       | 5,5     | 5,5     | 5,5     | 5,5     | 5,5     | 5,5     | 5,5       |
| Часовая производительность при скрап-процессе без кислорода, т  | 9,1                           | 13,4    | 15,8    | 20,6    | 23,0    | 26,6    | —       | —       | —       | —         |
| Часовая производительность при скрап-рудном процессе с умеренной интенсивностью продувки ванны кислородом                             | —                             | —       | —       | 38,5    | 41,0    | 45,0    | 52,0    | 60,5    | 69,0    | 96,5      |
| То же, с повышенной интенсивностью продувки   | —                             | —       | —       | 65,0    | 69,0    | 72,5    | 81,0    | 89,5    | 98,0    | 121,0     |



стоев на ремонты, а также расход топлива и огнеупоров приведены в табл. 45.

Видно, что с увеличением садки печи улучшаются технико-экономические показатели ее работы, в том числе и себестоимость стали и производительность труда.

Важным показателем является расход металлической шихты для получения тонны годной стали. Не на всех заводах ее расходуют согласно планируемой норме. На передовых заводах СССР, таких, например, как ММК и КМК, добились по расходу металлической шихты хороших показателей в результате высокой организации производства, отработанной технологии плавки стали и минимального количества брака.

Себестоимость стали зависит от многих факторов, в том числе от структуры предприятия (полноты металлургического цикла), садки печей, технического оснащения агрегатов, состава шихты, вида топлива и квалификации рабочих и инженерно-технического персонала. Так, например, себестоимость стали на современных заводах с полным металлургическим циклом заметно ниже, чем на старых заводах (себестоимость обычной спокойной углеродистой стали колеблется от 68 до 78 руб/т).

Структура себестоимости мартеновской стали дана в табл. 46, из которой следует, что она в первую очередь определяется стоимостью шихтовых материалов. Расход отдельных составляющих шихты

ТАБЛИЦА 46

Структура себестоимости 1 т слитков  
мартеновской углеродистой стали, %

| Статьи себестоимости  | Процесс      |               |
|---|--------------|---------------|
|   | скрап-рудный | скрап-процесс |
| Металлические шихтовые материалы (чугун, скрап, ферросплавы) . . .  | 82—72        | 77—64         |
| Добавочные материалы (руда, известняк, известь, боксит и др.) . . .   | 4—5          | 3—1           |
| Расходы по переделу. . . . .  | 13—23        | 19—34         |
| В том числе:  |              |               |
| топливо технологическое (мазут, газ и др.) . . . . .  | 3—4          | 6—8           |
| энергетические затраты (электроэнергия, вода, пар, сжатый воздух, кислород) . . . . .   | 1,2—2,3      | 2,2—3,2       |
| заработная плата . . . . .  | 0,8—2,5      | 2,4—4,0       |
| амортизация основных средств текущий ремонт, в том числе на огнеупоры и содержание основных средств, износ сменного оборудования (изложниц, поддонов и др.) . . . . . | 4,4—8,1      | 5,2—9,0       |
| услуги транспортного цеха . . .   | 0,7—1,4      | 0,6—1,8       |
| прочие цеховые расходы . . . .  | 0,7—1,8      | 0,8—1,8       |
| Общезаводские расходы . . . . .   | 1,0—1,4      | 0,9—3,2       |

зависит от вида процесса, способа разливки стали (сифоном, сверху, УНРС), количества недоливонок, скрапа в ковше, брака и т. п. При хорошо налаженной организации производства на передовых предприятиях СССР количество брака не превышает 0,4—0,6%; расход металлической шихты на 1 т годных слитков при скрап-рудном процессе составляет 1150—1100 кг, а при скрап-процессе 1100—1170 кг. Выход годного является величиной, обратной расходу металлической шихты. Например, если расход металлической шихты равен 1086 кг, то выход годного составляет  $1 : 1,086 = 0,92$ , т. е. 92%.

Расходная статья по стоимости шихтовых материалов может быть снижена при правильной сортировке в цехе отходов углеродистого и легированного металла. Использование легированных отходов обходится значительно дешевле, чем применение для доводки плавки только ферросплавов и легирующих элементов.

Одной из основных статей в структуре себестоимости стали являются расходы по переделу. Сохранение агрегатов в рабочем состоянии, правильная организация производства, исключая возникновение узких мест в цехе, использование новейшего оборудования, постоянное совершенствование квалификации сталеваров и мастеров — все это звенья одной цепи хозяйственного ведения дела, при котором сокращается длительность плавки, увеличивается стойкость элементов печи, уменьшаются простои и экономится топливо. Экономия топлива возможна при соблюдении рационального теплового режима и автоматизации управления тепловым процессом. На передовых предприятиях расход условного топлива составляет 110—130 кг/т. Все эти способы совершенствования производства и высокая техническая культура обслуживающего персонала приводят к снижению расходов по переделу. При работе на агрегатах устаревшей конструкции и слабом техническом оснащении расходы по переделу значительно выше, чем на предприятиях с высоким уровнем технического оснащения производства.

Немалую роль для уменьшения этой статьи играют расходы на огнеупорные материалы. До сего времени медленно внедряют торкретирование стен и свода печи. Этим способом можно значительно повысить стойкость футеровки. Систематическим обдувом свода печи можно значительно удлинить его стойкость, что приведет к сокращению расхода огнеупоров.

Получение пара в котлях-утилизаторах, установленных за мартеновскими печами, или кондиционных фосфатных шлаков в случае передела высокофосфористого чугуна имеет также очень важное значение, так как стоимость пара и шлака, идущих на продажу, вычитают из себестоимости стали.

На предприятиях с неполным металлургическим циклом более высокая себестоимость стали обусловлена малой емкостью печей, небольшими масштабами производства, что вызывает высокие удельные затраты по многим видам общецеховых, а также общезаводских расходов.

Важнейшим резервом уменьшения себестоимости стали является повышение производительности труда, т. е. увеличение количества выплавляемой стали в год, приходящейся на одного рабочего. Большая ответственность за этот показатель лежит на рабочих и инженерно-техническом персонале цеха. Это они должны заботиться о механизации трудоемких работ, об автоматизации теплового и технологического режимов плавки, о внедрении технических новинок в производство. Необходимо повышать технический уровень сталевар-

ров и мастеров, работающих в цехе, организовывать рационализаторскую и изобретательскую работу. В передовых мартеновских цехах, где выплавляют сталь скрап-рудным процессом, уровень производительности таков, что на одного рабочего приходится в год более 4000 т стали. На таких предприятиях добываются самой низкой себестоимости одной тонны стали.



## ГЛАВА XV

### КИСЛЫЙ МАРТЕНОВСКИЙ ПРОЦЕСС

*Сырые материалы.* В кислых мартеновских печах можно выплавлять только высококачественные со средним содержанием углерода стали, на себестоимости которых незначительно отражается стоимость дорогих сырых материалов, чистых от фосфора и серы. Эти примеси не могут быть удалены в кислой мартеновской печи, поэтому и к сырым материалам и к топливу предъявляют строгие требования.

Для кислого процесса пригодны чугуны, выплавленные на древесном угле или на чистом коксе (Алмазьянский завод), в которых содержится 0,015—0,020% P и 0,01—0,025% S. Содержание серы в мазуте не должно быть более 0,3—0,5%. В практике кислого мартеновского процесса иногда чугун заменяют карбюризаторами — нефтяным коксом или графитом, а кремний и марганец в этом случае вводят в шихту с оборотным кислым шлаком и марганцевой рудой.

Подбор скрапа для кислого процесса также представляет известные трудности, так как он тоже должен быть чистым от фосфора и серы. Поэтому часто применяют дуплекс-процесс: основная мартеновская печь — кислая мартеновская печь, при котором основная печь снабжает кислую печь рафинированным от фосфора и серы полупродуктом в виде слитков или заготовок. При наличии основной и кислой печей в одном цехе металл из основной печи передают в кислую в жидком виде.

Обычно подбирают шихту так, чтобы по расплавлению в металле содержалось на 0,6—0,8% С больше, чем его требуется иметь в готовой стали. При работе на твердой завалке металл по расплавлению зачастую оказыва-

ется не полностью покрытым шлаком, и для предупреждения чрезмерного окисления расплава требуется срочно ввести в печь песок или оборотный шлак в количестве 3,5—4,5% от массы садки. При работе кислой печи на жидком полупродукте из основной печи оборотный шлак вводят еще до заливки полупродукта в печь. При этом, чтобы устранить попадание основного шлака из ковша с полупродуктом в кислую печь, металл заливают в ванну через стакан в ковше по желобу в задней стенке печи.

Применяют два варианта кислого процесса: кремневосстановительный, или пассивный, и с ограниченным восстановлением кремния, или активный.

*Кремневосстановительный (пассивный) процесс.* При плавке стали по этой технологии возможно восстановить кремний до требуемого в готовой стали количества.

При наличии в шихте достаточной концентрации марганца параллельно с восстановлением кремния восстанавливается марганец из шлака, и тогда процесс называют кремне-марганцевовосстановительным.

Восстановление кремния возникает лишь при высокотемпературном режиме процесса и слабоокислительных, насыщенных  $\text{SiO}_2$  шлаках. Влияние шлаков на восстановление кремния зависит не только от их химического состава, но и от жидкотекучести. При содержании  $\text{SiO}_2$  от 50 до 54% шлаки обладают высокой жидкотекучестью, при дальнейшем же увеличении концентрации  $\text{SiO}_2$  (до 55—62%) они становятся густыми, ярко выраженного гетерогенного типа. Передача кислорода из газовой фазы через такие шлаки значительно затормаживается, что благоприятствует восстановлению кремния углеродом, марганцем и железом ванны.

При кислом процессе, по какому бы варианту его ни проводили, шлаки стремятся в конце процесса к насыщению  $\text{SiO}_2$  (50—60%). Введение же в шлак  $\text{CaO}$  повышает растворимость  $\text{SiO}_2$ , снижает содержание в нем  $\text{FeO}$ , немного уменьшает скорость фришевания ванны.

Изменение состава высококремнеземистого шлака приведено в табл. 47. По достижении максимального количества восстановленного кремния и прекращении окисления углерода начинает повышаться содержание  $\text{FeO}$  в верхних горизонтах шлака, что не оказывает влияния на металлическую ванну.

Восстановление кремния возможно лишь в том случае, когда шлак обладает слабой окислительной способ-

Состав металла и шлака  
при кремневосстановительном процессе

| Номер пробы | Время, мин | Температура °С | Шлак, %          |      |      | Сталь, % |      |      |
|-------------|------------|----------------|------------------|------|------|----------|------|------|
|             |            |                | SiO <sub>2</sub> | FeO  | MnO  | C        | Mn   | Si   |
| 1           | 0          | 1570           | 50,2             | 8,1  | 36,2 | 0,86     | 0,43 | 0,10 |
| 2           | 60         | 1590           | 53,3             | 7,8  | 33,7 | 0,67     | 0,46 | 0,18 |
| 3           | 120        | 1610           | 56,7             | 8,1  | 31,4 | 0,54     | 0,50 | 0,27 |
| 4           | 150        | 1620           | 57,2             | 9,1  | 30,7 | 0,46     | 0,50 | 0,32 |
| 5           | 180        | 1630           | 57,2             | 9,3  | 30,0 | 0,41     | 0,49 | 0,35 |
| 6           | 210        | 1630           | 55,8             | 11,5 | 28,2 | 0,38     | 0,50 | 0,37 |
| 7           | 240        | 1620           | 55,5             | 11,9 | 27,8 | 0,37     | 0,50 | 0,37 |
| 8           | 300        | 1620           | 53,9             | 14,7 | 25,5 | 0,36     | 0,48 | 0,37 |

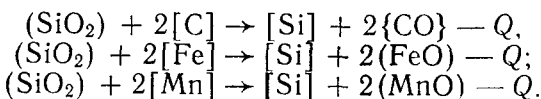
ностью; в нем не должно быть много свободных FeO и MnO и, наоборот, должно быть достаточное количество свободной SiO<sub>2</sub>. Окислительную способность шлака легко регулируют на практике, применяя песок и шамот. Подина и откосы печи, а также частицы SiO<sub>2</sub>, отделяющиеся от них и находящиеся во взвешенном состоянии в металлической ванне, являются основными участниками восстановительной реакции кремния, а шлак — лишь в слое, непосредственно соприкасающемся с жидким металлом.

Восстановленный кремний снова частично окисляется кислородом шлака. Содержание Si в металлической ванне определяется разностью между восстановленным и окисленным его количеством.

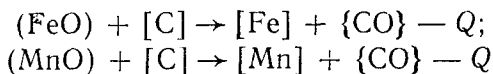
Таким образом, кремний перемещается от подины к шлаку. Верхние слои подины обедняются кремнием, поэтому на практике перед каждой плавкой тщательно заправляют подину.

Из табл. 47 следует, что при увеличении количества SiO<sub>2</sub> в шлаке возрастает концентрация кремния в металле. Изменяя окислительную способность шлака, можно легко направлять реакцию восстановления кремния.

Более интенсивное восстановление кремния наблюдают при высокой температуре ванны, когда активность углерода достигает максимума, при этом шлак обедняется железом и марганцем:



Параллельно идущие реакции восстановления углеродом железа и марганца из шлака



способствуют восстановлению кремния, так как при этом снижается окислительная способность шлака. Железо может быть восстановителем кремния только при очень низком содержании кислорода в стали. В определенных условиях восстановителем кремния может быть марганец, если в шихту входил высокомарганцовистый чугун.

Это позволяет заключить, что процесс восстановления кремния протекает в результате взаимодействия углерода, марганца и железа ванны с  $\text{SiO}_2$  подины, причем это взаимодействие в процессе плавки стремится к равновесному состоянию. Относительно же взаимодействия металла и шлака нельзя сделать аналогичный вывод вследствие непрерывного окисления шлака, его неоднородности по составу и по физическому состоянию при концентрации  $\text{SiO}_2$ , превышающей состояние насыщения.

Взаимодействуя с газовой окислительной средой, шлак стремится к равновесию с ней, обогащаясь окислами железа. При этом скорость обогащения шлака окислами железа в период восстановления кремния превышает скорость перехода кислорода из шлака в металл. Поэтому эти два процесса — возрастание концентрации кремния в металле и  $\text{FeO}$  в шлаке — проходят параллельно, несмотря на кажущееся противоречие.

Примером типичного кремневосстановительного процесса на твердой шихте может служить процесс, диаграмма плавки которого изображена на рис. 112, кремний при этом был восстановлен до 0,24%.

Плавка садкой 16 т длилась в общей сложности 12 ч 15 мин, из которых период кипения и введения ферросплавов занял 5 ч 20 мин. Длительный период «стабилизации» в типичном кремневосстановительном процессе существенно снижает производительность печи и тем самым удорожает продукцию. В периоде стабилизации скорость выгорания углерода очень мала (0,05—0,10% С/ч).

Плавка садкой 50 т, проведенная на шихте из чугуна и жидкого полупродукта (дуплекс-процесс) по кремневосстановительному варианту, показана на рис. 113. В процессе этой плавки было восстановлено 0,33% Si, и это не повлекло за собой обогащения стали азотом, так

как силикатные шлаки непроницаемы для этого газа. Существенным преимуществом этого процесса является возможность заканчивать процесс без введения раскислителей или загружать их в очень небольших количествах, т. е. не загрязнять сталь неметаллическими включениями. Поэтому кислая сталь отличается от основной меньшей анизотропией свойств, особенно ударной вязкости.

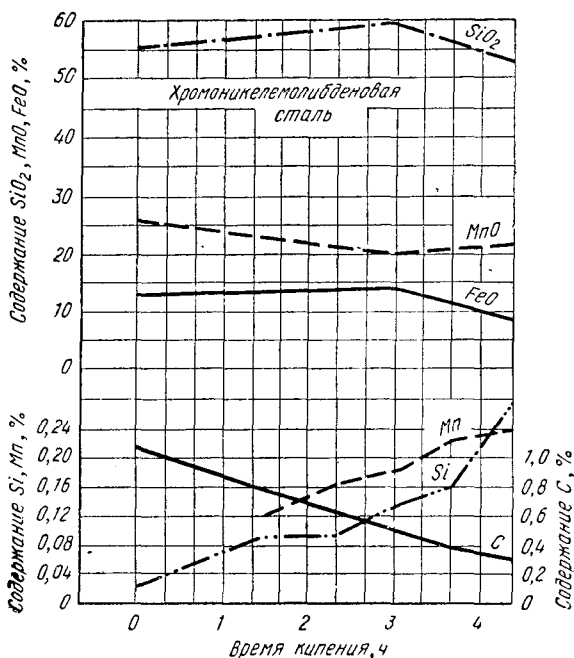


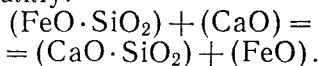
Рис. 112. Плавка кремневосстановительным процессом (по данным В. И. Тыжнова)

Уменьшение брака (по флокенам, шиферному излому и другим дефектам, связанным с наличием водорода) может экономически компенсировать несколько большую продолжительность плавки при этом процессе.

### Активный процесс с ограниченным восстановлением кремния

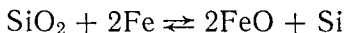
При активном кислом процессе допускают восстановление кремния до 0,10—0,12%. Для ограничения восстановления кремния на шлак забрасывают небольшие пор-

ции железной руды или окалины, извести или известняка, т. е. повышают окислительную его способность и вместе с тем понижают температуру ванны вследствие введения холодных материалов. Эта мера оказывает немедленное действие и может не только приостановить дальнейшее увеличение содержания кремния в металле, но и перевести в шлак уже восстановленный кремний. Известь связывает часть  $\text{SiO}_2$  в прочные силикаты кальция, уменьшая тем самым концентрацию свободного  $\text{SiO}_2$  в шлаке. Кроме того, повышается жидкотекучесть шлака и, следовательно, его способность передавать кислород из атмосферы печи металлу:



Однако нужно учитывать способность  $\text{CaO}$  повышать растворимость  $\text{SiO}_2$  в шлаке, так как в бисиликатах железа и марганца  $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$  содержится 45,5%  $\text{SiO}_2$ , а в бисиликате кальция  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  его должно быть 51,75%.

Уменьшение вследствие этого концентрации свободного  $\text{SiO}_2$  в шлаке сдвигает реакцию



в левую сторону<sup>1</sup>. Практически содержание  $\text{CaO}$  в шлаке обычно не превышает 5%. При поступлении извести в шлак начинается реакция вытеснения закиси железа и марганца из силикатов:

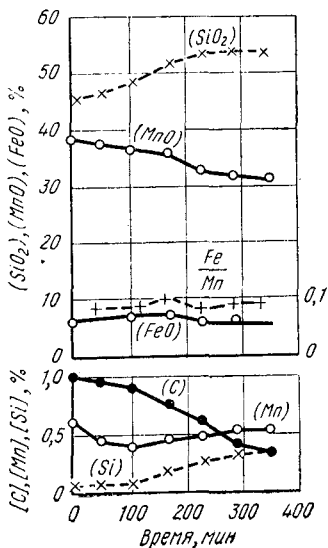
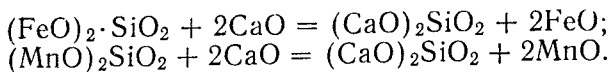


Рис. 113. Плавка кремневостановительным процессом с использованием жидкой заготовки (по данным П. Герасименко)

<sup>1</sup> По данным некоторых исследователей, установлено существование в растворе в жидком железе окисла  $\text{SiO}$ . Определяемое химическим анализом содержание кремния в жидкой ванне представляет сумму  $\text{Si} + \text{SiO} + \text{SiO}_2$ , причем растворимость  $\text{SiO}_2$  в жидкой стали не превышает 0,003%, а растворимость  $\text{SiO}$  в 100—150 раз больше. Следовательно, в указанной выше сумме  $\Sigma\text{Si}$  в окисных слагаемых преобладает  $\text{SiO}$ .





Это способствует временному повышению окислительной способности шлака, но при последующих реакциях с углеродом шлак обедняется FeO и MnO. Таким образом, существенное отличие шлаков активного процесса от шлаков кремневосстановительного заключается в пониженном в них содержании FeO и MnO.

Активный кислый процесс с применением жидкой заготовки был разработан на Краматорском заводе. По этой технологии допускали восстановление кремния только до 0,1%. Для ограничения восстановления в печь многократно присаживали известняк. Присадку заканчивали не позднее чем за полчаса до предварительного раскисления ванны, которое осуществляли введением чугуна.

Примерный состав конечных шлаков перед присадками для двух плавов был следующим, %:

| SiO <sub>2</sub> | CaO | MnO  | FeO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------------------|-----|------|-------|--------------------------------|
| 55,4             | 4,2 | 18,2 | 14,31 | 6,2                            |
| 57,4             | 3,9 | 19,0 | 14,10 | 2,6                            |

Течение процесса показано на рис. 114, в результате получали сталь следующего состава: 0,47% C; 0,85% Mn; 0,019% S; 0,034% P; 0,33% Si.

Ход активного кислого процесса на холодной шихте (из практики работы одного из заводов Англии) показан на рис. 115. Шлак в начальной стадии процесса был более окислительным, чем в конце плавки. Содержание SiO<sub>2</sub> превышало необходимое для образования силикатов MnO·SiO<sub>2</sub>, (CaO)<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>, CaO·SiO<sub>2</sub> и (FeO<sub>2</sub>)·SiO<sub>2</sub> или FeO·SiO<sub>2</sub> количество.

В результате систематической подачи на шлак железной руды и известняка по ходу процесса поддерживали окислительную способность шлака на уровне, препятствующем избыточному восстановлению кремния.

Длительный период достаточно интенсивного кипения способствовал освобождению металла от поглощенных им водорода и азота (рис. 116).

#### *Сравнительная оценка кремневосстановительного и активного вариантов кислого процесса*

Высокое качество стали, выплавленной в кислой печи, объясняется тем, что жидкая чистая по сере и фосфору металлическая ванна окружена «оболочкой», состоящей

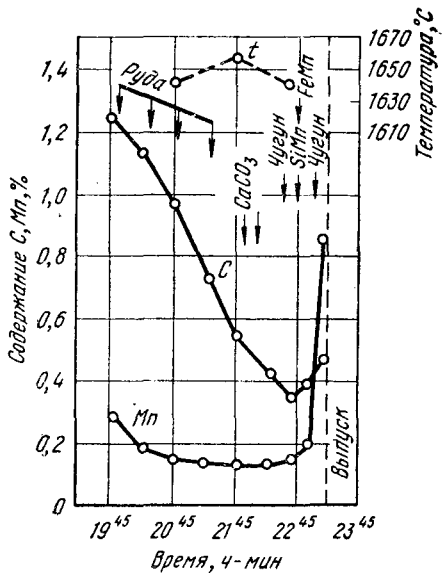


Рис. 114. Плавка активного кислото процесса (по данным М. Яхненко)

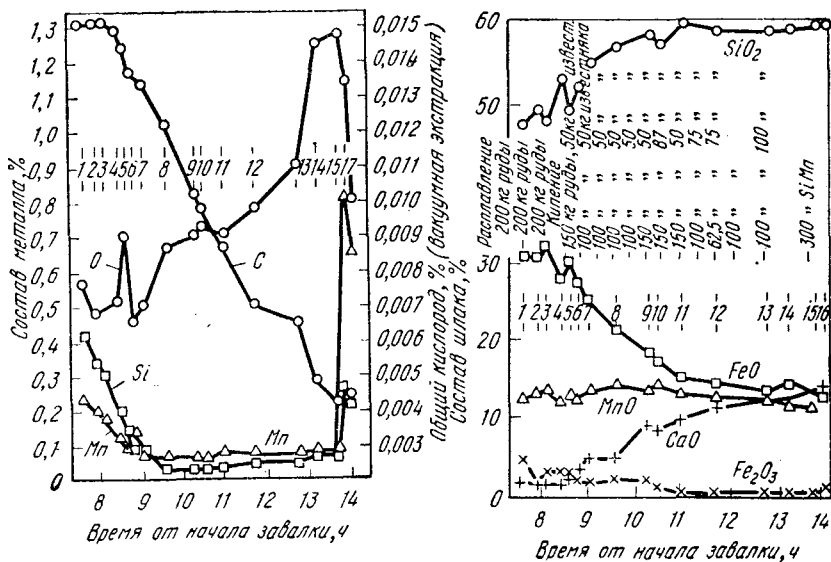


Рис. 115. Плавка активного процесса (из английской практики):

из окислов кремния (подины, откосов и шлака). Растворенный в металле кислород экстрагируется этой оболочкой по схеме  $[FeO]_n + (SiO_2)_m = (FeO)_n (SiO_2)_m$ . Об этом свидетельствуют данные анализов проб футеровки подины: в прилегающих к металлу слоях обнаруживают много окислов железа (мало  $SiO_2$ ). По мере углубления в футеровку содержание

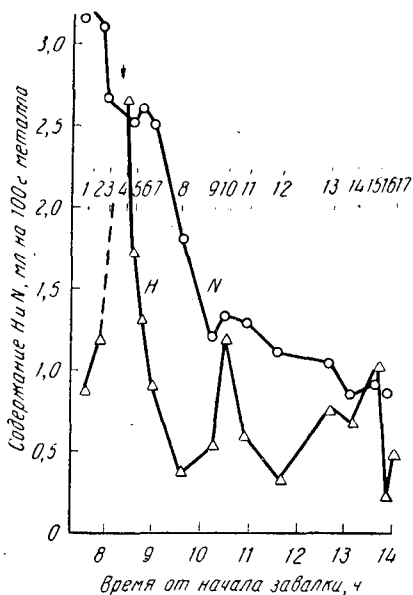


Рис. 116. Изменение содержания водорода и азота в течение плавки активного кислого процесса

активном процессе также расходуется мало раскислителей, так как ванна окисляется незначительно по сравнению с основным процессом.

В то же время многие явления кислого мартеновского пассивного процесса невозможно пока объяснить. Например, когда уже восстановилось до 0,12—0,15% Si, металл пробы обычно растет и содержит газовые пузыри.

Выше было отмечено, что в результате конкуренции, активного и кремневосстановительного процессов оба они совершенствовались.

Сравнительная оценка этих процессов дана в табл. 48. О применении того или другого процесса следует решать в каждом конкретном случае отдельно.

содержание окислов железа уменьшается, а  $SiO_2$  увеличивается. Это и заставляет обновлять верхний слой подины после каждой плавки. Следовательно, в кислой стали растворено меньше кислорода.

Вязкий шлак, особенно в пассивном процессе со слабой окислительной способностью, в значительной степени препятствует переходу газов из атмосферы рабочего пространства в металл. И, наконец, отсутствие раскисления позволяет получать металл с очень небольшим содержанием неметаллических включений и газов. При активном

Преимущества (+) и недостатки (—)  
активного и кремневосстановительного процессов

| Вариант                                    | Длительность плавки | Расход ферросплавов | Расход руды, известняка | Выход жидкой стали | Количество шлака | Трудоемкость | Брак стали |
|--|---------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|------------------|--------------|------------|
| Кремневосстановительный . . . . .          | —                   | +                   | +                       | —                  | +                | +            | +          |
| С ограниченным восстановлением кремния . . | +                   | —                   | —                       | +                  | —                | —            | —          |

В настоящее время кислым мартеновским процессом производят сталь для коленчатых валов, роторов больших турбин, подшипников ответственного назначения, артиллерийских орудий. Эту сталь разливают в большие слитки (100—300 т), в которых вследствие низкой концентрации серы и фосфора незначительно развита химическая неоднородность.

### *Дуплекс-процесс основная — кислая мартеновские печи*

В кислой мартеновской печи нельзя очищать металл от фосфора и серы. Поэтому комбинирование основной и кислой мартеновских печей в настоящее время получило широкое применение во всех странах. Однако нередко термин дуплекс-процесс распространяют и на работу кислой печи на специально выплавленной в основной печи для нее твердой заготовке. Эти заготовки отливают чаще из мягкой кипящей стали с малым содержанием вредных примесей, но нередко и из легированной стали с высоким содержанием углерода.

Собственно дуплекс-процесс основная — кислая мартеновские печи ведут по двум схемам:

1. Шихту кислой печи составляют из жидкого полупродукта, полученного в основной печи, и высококачественного чугуна в количестве, необходимом для науглероживания ванны.

2. Жидкий полупродукт, состоящий из 0,8—1,0% С; 0,5—0,6% Mn; до 0,02% S и до 0,02% P, выплавляют в

основной печи. Такое содержание углерода обеспечивает необходимое кипение ванны в кислой мартеновской печи. В этом случае высококачественный чугун не применяют.

На рис. 117 и 118 изображены диаграммы плавок, проведенных по второй схеме. Как видно из диаграмм,

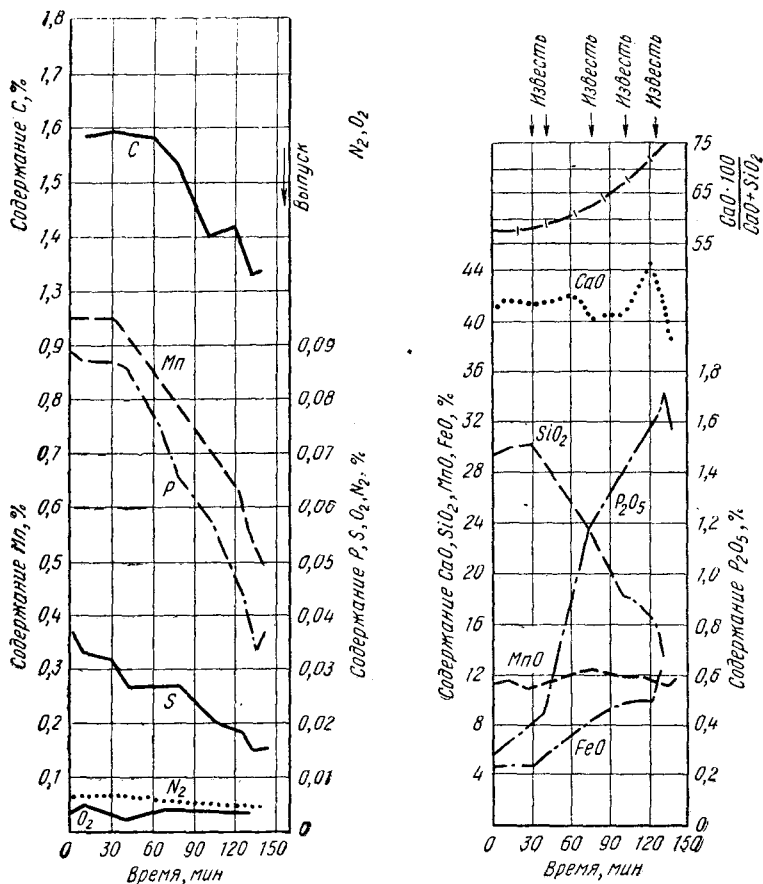


Рис. 117. Окисление примесей плавки в основной печи при дуплекс-процессе

в основной печи осуществляют дефосфорацию и десульфурацию, и металл после раскисления ферромарганцем при содержании 1,32% С переливают в кислую печь, в которую заранее загружают оборотный шлак от предыдущих плавок.

В кислой печи плавку проводили кремневосстановительным процессом, причем содержание восстановленного кремния к концу процесса достигло 0,30%. В результате высокого содержания  $MnO$  в шлаке марганец также восстанавливался.

Существенным недостатком проведения дуплекс-процесса является трудность синхронизации работы кис-

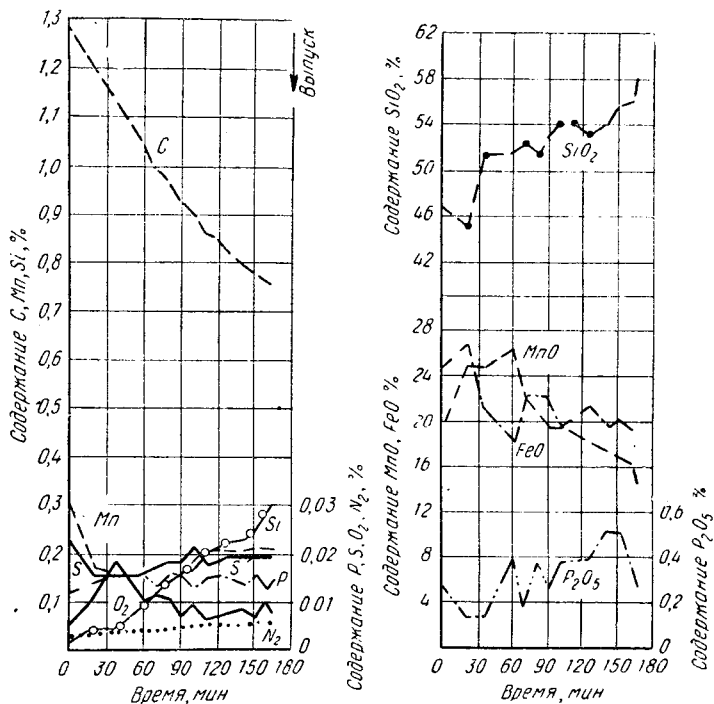


Рис. 118. Окисление примесей в кислой печи при дуплекс-процессе

лой и основной мартеновских печей, что практически приводит к значительному снижению их производительности.

Кислая сталь отличается от основной повышенным качеством. Содержание газов в этой стали незначительно: в среднеуглеродистой стали содержится примерно 0,004—0,009% кислорода, 0,0010—0,0015% азота, 2—4  $см^3$  водорода на 100 г металла. Это объясняется чистотой используемой для плавки шихты и защитными свойствами шлака. Неметаллических включений в стали

также мало вследствие значительного уменьшения числа сульфидных включений, что связано с чистотой шихтовых материалов. Оксидных включений меньше, чем в основной стали, так как кислые шлаки хорошо их поглощают.

Оставшиеся силикатные включения чаще всего встречаются в округлой форме и, следовательно, оказывают менее вредное влияние на качество стали.

В настоящее время в результате совершенствования основного мартеновского процесса стало возможным ряд марок, получаемых в кислой мартеновской печи, выплавлять в основных печах. В кислых печах производят не более 2—5% стали от общего ее производства.



## ГЛАВА XVI

### ПЕРЕДЕЛ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ШИХТ

При окислении хрома образуются окислы  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}$ , из которых в условиях основной мартеновской печи может быть только  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в шлаке, так как  $\text{CrO}_3$  уже при температуре  $250^\circ\text{C}$  разлагается по реакции  $4\text{CrO}_3 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2 - Q$ .

В шлаках кислого мартеновского процесса хром находится преимущественно в виде  $\text{CrO}$ , образуя с  $\text{SiO}_2$  легкоплавкие соединения.

Окисление хрома проходит по реакции



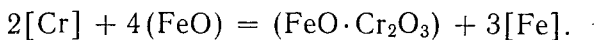
Из выражения постоянной равновесия этой реакции можно оценить распределение хрома по уровню

$$\frac{(\text{Cr})}{[\text{Cr}]} = K_{\text{Cr}} \frac{(\text{Fe})}{100} = K'_{\text{Cr}} (\text{Fe}),$$

из которого следует, что коэффициент распределения хрома пропорционален концентрации железа в шлаке. Высший окисел  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  образуется в кислом процессе в небольших количествах в результате окисления  $\text{CrO}$  до  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в шлаке.

В основных шлаках хром находится в виде  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  или

(FeO) · (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), т. е. хромита, формирующегося по реакции



Хромит железа выделяется в виде избыточной фазы, следовательно, его активность равна единице. Поэтому постоянная равновесия может быть выражена:

$$K''_{\text{Cr}} = [\text{Cr}]^2 (\text{FeO})^4,$$

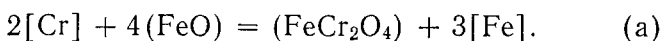
откуда

$$[\text{Cr}] = \frac{\sqrt{K''_{\text{Cr}}}}{(\text{Fe})^2},$$

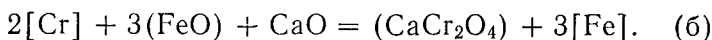
т. е. концентрация хрома в металле уменьшается пропорционально квадрату содержания железа в шлаке.

На основании многочисленных опытов установлено, что коэффициент распределения хрома  $\eta_{\text{Cr}} = \% (\text{Cr}) : [\text{Cr}]$  более высокий в основном процессе, чем в кислом. Это связано со значительно большим содержанием свободной закиси железа в основном шлаке и влиянием его основности.

Окончательное уравнение окисления хрома в кислом процессе при условии, что в общей массе катионов, находящихся в шлаке, значительную долю составляют катионы железа, будет



Окончательное уравнение окисления хрома в основном процессе, где ведущая роль в ряду катионов Fe, Mn, Mg, Ca принадлежит катиону кальция, будет



Уравнение равновесия реакции (а) имеет вид

$$K_{\text{Cr}_1} = \frac{(a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4})}{[\% \text{Cr}]^2 (a_{\text{FeO}})^4};$$

$$\lg K_{\text{Cr}_1} = \frac{80940}{T} - 41,30.$$

Уравнение равновесия реакции (б) следующее:

$$K_{\text{Cr}_2} = \frac{(a_{\text{CaCr}_2\text{O}_4})}{[\% \text{Cr}]^2 (a_{\text{FeO}})^3 (a_{\text{CaO}})}.$$



Для этого уравнения пока численные значения не определены. Из приведенных уравнений следует:

$$\frac{(a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4})}{[\% \text{Cr}]^2} = K_{\text{Cr}_1} (a_{\text{FeO}})^4 \quad \text{и} \quad \frac{(a_{\text{CaCr}_2\text{O}_4})}{[\% \text{Cr}]^2} = K_{\text{Cr}_2} (a_{\text{FeO}})^3 (a_{\text{CaO}}).$$

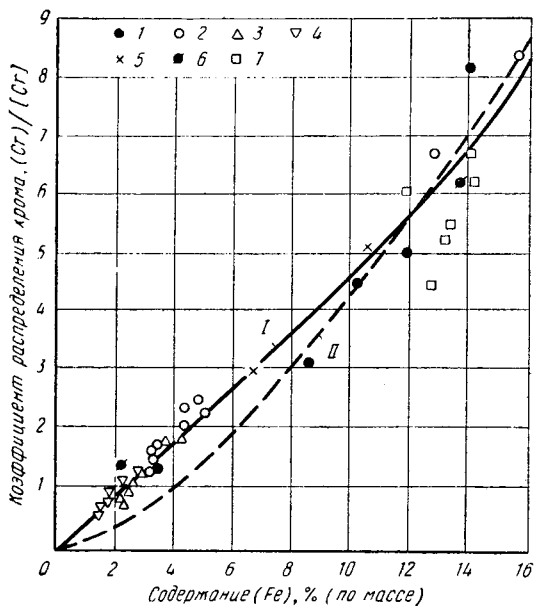
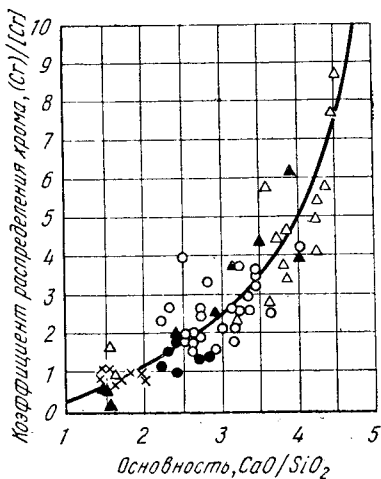


Рис. 119. Зависимость коэффициента распределения хрома от содержания железа в кислом (I) и основном (II) шлаках:

1 — 0,07—0,14% Mn; 2 — 0,42—0,63% Mn; 3 — 0,69—1,05% Mn; 4 — 1,2—1,4% Mn; 5 — восстановление хрома из шлака; 6 — разжижение шлака известью; 7 — добавка углерода в металл

Рис. 120. Зависимость коэффициента распределения хрома от основности шлака



Таким образом, окисление хрома и в кислой и в основной ванне будет ускоряться при повышении активности закиси железа в шлаках (рис. 119) и понижении температуры ванны (значения  $K_{Cr_1}$  и  $K_{Cr_2}$  увеличиваются при снижении температуры, так как эти реакции экзотермические).

В основном процессе окисление хрома будет проходить с большей интенсивностью, так как реакция дополнительно усиливается активностью СаО. Это подтверждается опытными данными.

На рис. 120 показана зависимость коэффициента

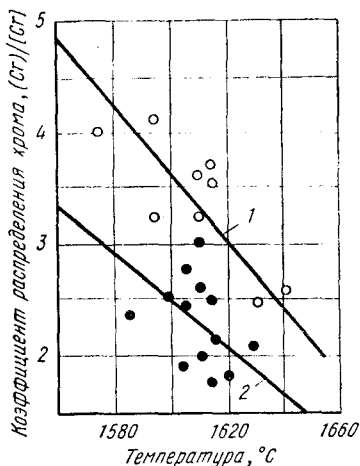


Рис. 121. Зависимость коэффициента распределения хрома от температуры металла:

1 — более 7,5% (Fe); 2 — менее 7,5% (Fe)

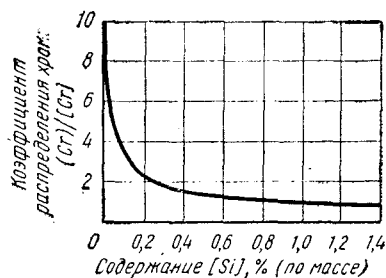


Рис. 122. Зависимость коэффициента распределения хрома от содержания кремния в ванне по расплавлению при температуре 1600—1640° С

распределения хрома от основности шлака, а на рис. 121 — зависимость коэффициента распределения хрома от температуры.

На рис. 122 изображена зависимость коэффициента распределения хрома в зависимости от содержания кремния в расплавленной жидкой ванне. Так как кремний в основном процессе к моменту полного расплавления ванны полностью окисляется, а марганец еще остается в ванне в последующие периоды плавки, то было изучено распределение хрома при различных концентрациях марганца в металле и закиси марганца в шлаке. Из рис. 123 следует, что с повышением концентрации марганца в металле интенсивность окисления хрома в

нем затормаживается. Для основного и кислого процессов это влияние Mn показано на рис. 124. С повышением распределения марганца между шлаком и металлом окисление хрома и в кислом и в основном процессе будет замедляться, причем в кислом процессе окисление хрома почти полностью затормаживается.

Из приведенного выше следует, что для окисления хрома требуется, чтобы в ванне было мало кремния и

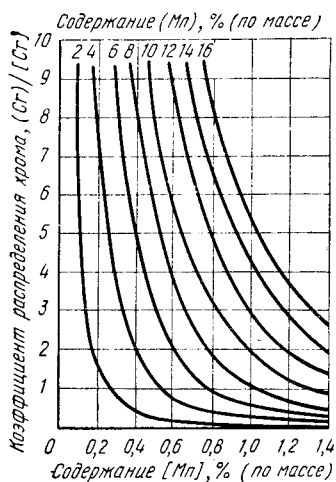


Рис. 123. Зависимость коэффициента распределения хрома от содержания марганца в металле и шлаке по расплавлению

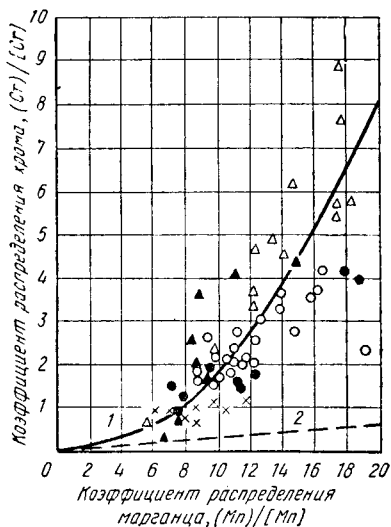


Рис. 124. Функциональная зависимость коэффициента распределения хрома от (Mn) : [Mn]:

1 — для основных шлаков; 2 — для кислых шлаков

марганца. Приведем пример кислого мартеновского процесса, так как в этом случае активность закисей железа и марганца в шлаке очень мала. Из рис. 122 следует, что при наличии в ванне 0,2% Si и температуре 1600—1640°С (условно принимаем низкую концентрацию Mn в ванне) максимально возможный коэффициент распределения хрома  $\eta_{Cr} = (\% Cr) : [\% Cr] = 2,1$ . Это указывает на то, что в ванне сохранится хром, внесенный легированными стальными отходами.

Разберем пример, когда в шихте содержалось 1,2% хрома и в печи образовалось 8% шлака. Для определе-

ния содержания хрома в металле по окончании плавки составим балансовое уравнение его концентрации в металле и шлаке:

$$\% \text{Cr}_{\text{ших}} = [\% \text{Cr}] + (\% \text{Cr}) \text{Ш},$$

где  $\% \text{Cr}_{\text{ших}}$  — содержание хрома в шихте,  $\%$  к массе металла;

$[\% \text{Cr}]$  — концентрация хрома в металле;

$\text{Ш}$  — количество шлака,  $\%$  к массе металла.

Так как  $(\% \text{Cr}) = \eta_{\text{Cr}} [\% \text{Cr}]$ , то из балансового уравнения следует, что содержание хрома в металле будет

$$[\% \text{Cr}] = \frac{\% \text{Cr}_{\text{ших}}}{1 + \eta_{\text{Cr}} \text{Ш}} = \frac{1,2}{1 + 2,1 \cdot 0,08} = 1,03 \%$$

и в шлак перейдет  $1,2 - 1,03 = 0,17 \%$  хрома, т. е.  $14 \%$  хрома от общего его количества в шихте. Если бы потребовалось снизить содержание хрома в металле до  $1,0 \%$ , то необходимо было бы отказаться от кремневосстановительного варианта ведения плавки и перейти на активный процесс, который, как известно, проходит с добавкой извести и окалины на шлак для увеличения содержания окислов железа в шлаке, т. е. нужно было бы повысить коэффициент распределения хрома до следующей величины:

$$\eta_{\text{Cr}} = \frac{(\% \text{Cr})}{[\% \text{Cr}]} = \frac{\% \text{Cr}_{\text{ших}} - [\% \text{Cr}]}{[\% \text{Cr}] \text{Ш}} = \frac{1,2 - 1,0}{1,0 \cdot 0,08} = 2,5.$$

Такому коэффициенту распределения соответствует  $0,18 \%$  Si в ванне, т. е. для получения такого коэффициента требуется окислить немного кремния, чтобы остаточное его содержание не превышало  $0,18 \%$  (см. рис. 122). Окислить лишний кремний можно короткой продувкой ванны кислородом.

Проведенный анализ указывает на возможность при кислом мартеновском процессе работать хромовосстановительным вариантом, особенно при ведении плавки пассивным кремневосстановительным процессом.

Совсем иные физико-химические явления будут проходить в основной мартеновской печи в результате взаимодействия металла со шлаком, в котором повышенная активность CaO и FeO. Во-первых, в основной печи при

современных способах ведения плавки с подачей кислорода и в факел и ванну к моменту расплавления кремний в ванне отсутствует, а остаточного марганца в металле уже на ранней стадии плавки остается мало (0,10—0,15%), а при работе на маломарганцовистом чугуна еще меньше. В то же время в шлаках много FeO (14—22%), и основность шлака в периоде доводки составляет 2,5—3,0. Вероятно, при этих условиях трудно удержать хром в металле.

Определим остаточное количество Cr в металлической ванне для следующих условий: хрома в шихте 1,0%, шлака в печи 15%; основность шлака равна 3,0.

По рис. 120 при основности шлака, равной 3, находим значение коэффициента распределения хрома  $\eta_{Cr} = 2,5$ . Находим концентрацию оставшегося в ванне хрома по уравнению

$$[\% Cr] = \frac{\% Cr_{ших}}{1 + \eta_{Cr}} = \frac{1,0}{1 + 2,5 \cdot 0,15} = 0,72\%.$$

Но этот ответ может оказаться неточным потому, что металл находится одновременно и под воздействием железистых шлаков. Проверим возможное содержание хрома в ванне по тем же исходным данным, но воспользуемся значением коэффициента распределения хрома по рис. 119 для случая, когда в шлаке содержится 15% Fe. Тогда  $\eta_{Cr} = 8$  и, следовательно, в металле останется

$$[\% Cr] = \frac{\% Cr_{ших}}{1 + \eta_{Cr}} = \frac{1,0}{1 + 8 \cdot 0,15} = 0,45\%.$$

Таким образом, под воздействием высокоокислительных шлаков не удается удержать хром в ванне. И второй результат является также несколько завышенным, но близким к получаемым на производстве. Вероятно, на угар хрома влияет основность шлака и формирование шпинелей типа  $(Fe, Mg)O \cdot (Cr, Al, Fe)_2O_3$ .

Из приведенных расчетов следует, что содержащийся в шихте хром в условиях мартеновской печи окисляется и переходит в шлак. Количество его, остающееся в ванне, можно ориентировочно подсчитать по уравнению

$$\frac{[\% Cr]}{\% Cr_{ших}} = \frac{1}{1 + \eta_{Cr}}$$

из которого следует, что в металле останется тем больше хрома, чем больше его в шихте, меньше коэффициент распределения и меньше шлака. При прочих равных условиях хрома в металле останется больше при высокой температуре плавки, малоокисленных и небольшой основности шлаках.

Управляя этими факторами — составом шлака, температурой и количеством шлака, можно получать желаемый коэффициент распределения хрома между шлаком и металлом.

Передел хромосодержащих шихт всегда был трудным, что связано с образованием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (температура плавления  $2280^\circ\text{C}$ ) или тугоплавкого хромита  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  (температура его плавления  $2112\text{—}2180^\circ\text{C}$ ). Уже при сравнительно низких концентрациях в шлаке  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (5—8%) из раствора начинают выпадать частицы хромита железа, шлак становится гетерогенным, довольно вязким, плохо проводящим тепло от факела, плавка в мартеновской печи становится почти невозможной. Поэтому считают целесообразным до переработки в мартеновских печах хромосодержащий чугун предварительно рафинировать, например в конвертере для снижения содержания в нем хрома.

Как было отмечено ранее, на ОХМК при продувке в бессемеровском конвертере чугуна, содержащего 2,2—3,6% Cr и 0,8% Ni, удается получать полупродукт с той же концентрацией никеля, 0,2—0,6% Cr и 2,4—3,0% C. Этот полупродукт передают в основные мартеновские печи и вместе со стальным ломом перерабатывают в сталь. Соотношение компонентов шихты полностью зависит от требуемого содержания никеля в готовой стали.

Вследствие высокого содержания фосфора в полупродукте (0,35—0,40%) технологией плавки предусматривают многократное скачивание шлака во время плавления и доводки и наводку новых шлаков при помощи извести и боксита. Для разжижения шлаков применяют боксит, плавиковый шпат и глауконитокarbonатную руду.

По расплавлению в ванне содержится 0,01—0,05% Mn; 0,02—0,06% P; 0,05—0,08% Si; 0,15—0,25% Cr; 0,45—0,80% Ni. В шлаках, кроме обычных составляющих, содержится 1,5—2,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 2,5—7,0%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . В результате многократного спуска шлака и наводки новых удает-

ся получать в металлической ванне перед раскислением 0,01—0,03% P; 0,1—0,2% Cr; 0,45—0,80% Ni.

При переработке хромосодержащих стальных отходов в мартеновских печах широко используют возврат прокатных цехов из этой стали, так как выгодно использовать никель, содержащийся в отходах. При этом можно применять хромоокислительный или хромовосстановительный процесс.

### *Хромоокислительный передел хромосодержащих шихт*

Было установлено, что при восстановлении хрома из шлака увеличивается концентрация азота в металле. Поэтому рекомендуют ограничивать количество восстановленного в основной печи хрома до 0,34%. В кислой печи можно восстанавливать хром до больших концентраций, так как в этих условиях не увеличивается содержание азота в стали.

Вследствие затруднений, возникающих при переработке хромистых отходов, формирования в ванне гетерогенных тугоплавких шлаков, содержащих окислы хрома, и отрицательного влияния хрома как нитридообразующего элемента в отечественной и зарубежной практике широко используют хромоокислительный передел. Он заключается в возможно полном и быстром окислении хрома и вместе с ним фосфора шихты и удалении из ванны достаточного количества шлака. Эти задачи успешно решаются в основных мартеновских печах. Затем наводят новый шлак из извести и боксита. Благоприятные условия для окисления хрома одновременно способствуют окислению фосфора. После однократного или двукратного скачивания шлака и наводки нового в нем остается мало окислов фосфора и хрома. К моменту наводки нового шлака обычно в ванне содержится не более 0,2% Cr и 0,03% P. Дальнейшая доводка плавки при хромоокислительном варианте проходит, как обычно, под конечным шлаком, содержащим не более 8—10% FeO; 6—8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, основность такого шлака равна ~3. Основным затруднением при хромоокислительном переделе является большая затрата времени на скачивание и наводку шлаков. Оно может быть преодолено при использовании кислорода для продувки ванны.

Проблема передела хромосодержащей шихты все более усложняется в связи с загрязнением отходов и скрапа хромом вследствие расширения сортамента сталей, содержащих хром.

## *Хромовосстановительный передел хромосодержащих шихт*

При таком переделе можно добиться значительного экономического эффекта в результате высокой степени использования хрома, никеля и марганца, содержащихся в шихте. Основным недостатком этого процесса является возможность восстановления из шлака фосфора одновременно с хромом и повышение в металле азота вследствие наличия хрома в ванне. Для максимального сохранения хрома, содержащегося в шихте, необходимы следующие условия:

Чистую шихту по содержанию фосфора и серы для среднеуглеродистой стали нужно составлять с таким расчетом, чтобы иметь в первой пробе около 1,1% С, а в завалке 0,4—0,5% Si. Плавить шихту следует возможно быстрее. Для снижения количества хрома, переходящего в шлак, необходимо уменьшить количество шлака. Поэтому в завалку нужно подавать до 2,0% извести при общем расходе на плавку 4,5—5,5% (от массы шихты).

Низкую основность шлака в начале кипения (1,4—1,8) следует повышать к концу плавки до 2,0—2,5, причем содержание железа в шлаке не должно превышать 8%. Плавку проводят без скачивания шлака.

Опыты показали, что фосфаты кальция в шлаке при реакции восстановления хрома достаточно устойчивы, если основность шлака при высокотемпературном процессе доведена до 1,8—2,0. Эта проводимая одновременно с восстановлением хрома дефосфорация получила название горячей дефосфорации. Шлак иногда скачивали, но только в поздний период, когда он достаточно обеднялся хромом. Новый шлак наводили в результате загрузки извести и руды. При небольшом количестве шлака быстро повысить его основность можно добавкой небольших порций извести.

Высокая степень использования хрома шихты (75—85%) позволяет считать этот технологический процесс очень эффективным.

Представляет также интерес полностью карбюраторный хромовосстановительный процесс, осуществленный на одном зарубежном заводе.

В шихту вводили 98% хромосодержащего возврата, 1,5% зеркального чугуна и 0,5% ферросилиция (45%-ного). В первой пробе по расплавлению получали 0,5—1,0% Si. Невысокую основность шлака в начале плавки повышали в дальнейшем до 2,5—3,0. При малой потере хрома со шлаками достигали достаточно высокой степени дефосфорации и несколько понижали содержание серы.

Описанные выше процессы можно осуществлять только в печах высокой термической мощности и при очень чистых шихтовых материалах (по фосфору и сере).

В СССР имеются месторождения железных руд, на базе которых выплавляют чугун, содержащий до 2,8% хрома, 2,5 никеля и 0,34% фосфора. Для передела такого чугуна была разработана следующая технология хромовосстановительного процесса.

1. Высокотемпературный режим поддерживали в течение всего процесса — от завалки до выпуска.

2. Шихту рассчитывали таким образом, что запас углерода при горячем ходе печи не превышал 0,5—0,7%. Содержание кремния в шихте колебалось от 0,5 до 0,6%, а в пробе по расплавлению было 0,05—0,20% Si. Концентрация марганца была не менее 1,0%, а хрома — не более 1,2—1,3% (в печах с динасовым сводом). При плавке в печах со сводом и головками из магнезитохромитового кирпича



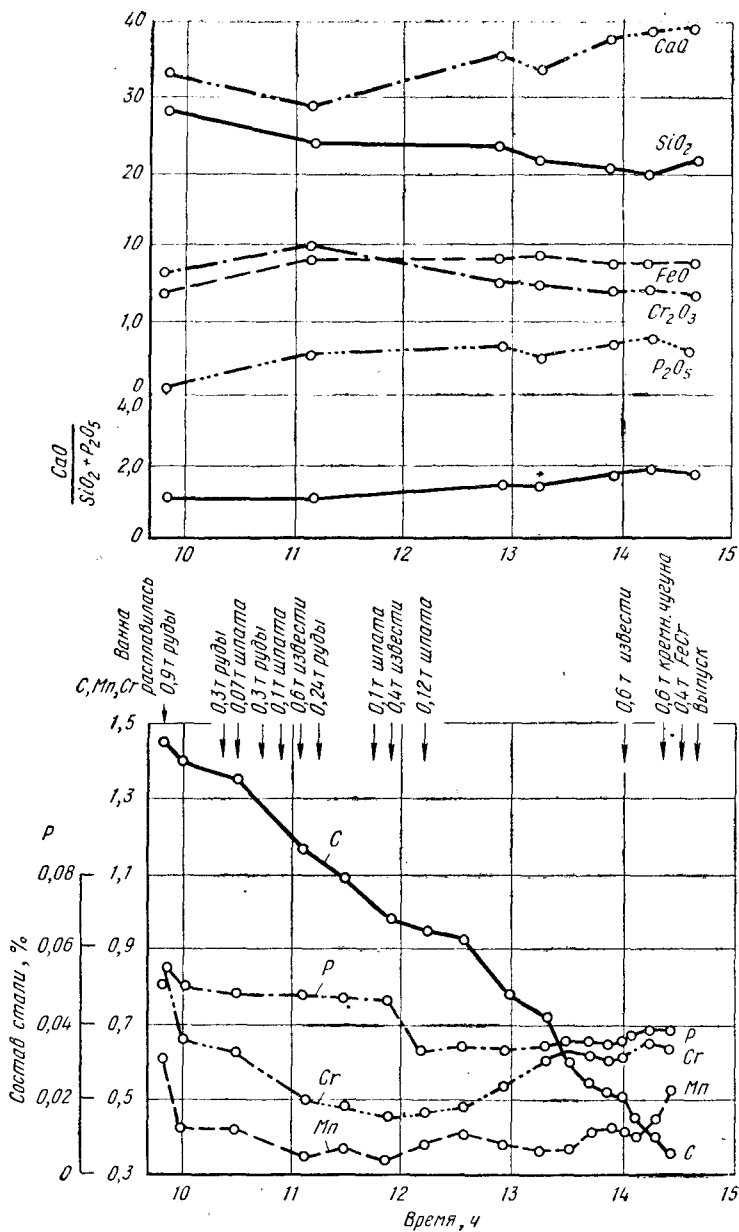


Рис. 125. Изменение содержания примесей в ванне и окислов в шлаке мартеновской плавки стали хромовосстановительным процессом

содержание хрома в шихте увеличивали до 1,8%. Концентрация фосфора не превышала 0,1%, а серы 0,06%.

3. Для создания шлакового режима, обеспечивающего возможно большую степень сохранения хрома в металле по расплавлению, в заважку вводили повышенное количество боксита (1,5—2,0%), 6—8% известняка или 5—6% извести. Это обеспечивало к моменту расплавления 8—12% FeO и 9—12% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаке, быстрое повышение основности шлака до 2,0—2,5, а в период чистого кипения основность достигала 2,5—3,0.

В период чистого кипения и после максимального восстановления хрома и окисления фосфора шлак спускали. Таким путем осуществляли достаточно полное разделение процессов дефосфорации и регенерации хрома.

Обычно одновременно с хромом из шлака восстанавливается и марганец.

На рис. 125 показана диаграмма изменения содержания примесей при проведении одной из плавки хромовосстановительным методом. Состав металла (ковшовая проба): 0,40% C; 0,63% Mn; 0,27% Si; 0,037% P; 0,019 S; 0,18% Ni; 1,00% Cr. Содержание азота в стали не превышало нормы обычной мартеновской стали (0,002—0,008%) при концентрации хрома 0,88—1,61%.



## ГЛАВА XVII

### МОДЕРНИЗАЦИЯ МАРТЕНОВСКОГО ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ

Несмотря на то что кислородно-конвертерный процесс в СССР занимает все большее место в общем производстве стали, в настоящее время мартеновскому производству принадлежит ведущая роль. Этим процессом перерабатывают огромное количество стального лома и отходов прокатного производства и выплавляют качественную и высококачественную сталь.

Поэтому непрерывно исследователи вместе с заводскими работниками изыскивают методы его модернизации на основе достижений современной техники и совершенствования технологического процесса.

Использование технического кислорода является одним из способов повышения производительности мартеновской печи. При достаточной интенсификации плавки техническим кислородом, особенно при интенсивной про-

дувке жидкой ванны кислородом, значительно ускоряются сталеплавильные процессы, сокращается продолжительность отдельных периодов и плавки в целом, увеличивается производительность печи и снижается расход топлива. Однако этим мощным средством следует пользоваться только в случае достаточной подготовленности всех участков производственного процесса к большей пропускной способности при подаче шихты и других материалов, а также уборки продуктов производства.

При использовании этого метода интенсификации процесса требуется специальная подготовка стального лома для быстрой завалки, мульды большой емкости, достаточная мощность завалочных машин, быстрая заливка чугуна, достаточный запас на предприятии технического кислорода.

При применении кислорода процесс проходит с повышенным пылеобразованием, вследствие чего необходимо более часто очищать шлаковики (через 200—250 плавов) и продувать паром или промывать регенеративную насадку водой под большим давлением. Чтобы не допускать оплавления насадок, необходимо распылять в шлаковиках воду (не менее  $0,5 \text{ м}^3/\text{мин}$ ).

При подаче в ванну газообразного кислорода расход руды в завалку значительно уменьшается и, кроме того, при плавке наблюдают повышенный угар железа. Все это обуславливает меньший выход жидкого металла. Однако эффективность такой технологии подтверждена экономическими расчетами, так как при применении кислорода значительно увеличивается производительность печи.

При скрап-рудном процессе на печах с одно- и двухканальными головками кислород подают под факел комбинированной горелкой, а на печах с трехканальными головками — через фурмы, уложенные по бокам кессона газового пролета.

В случае организации в цехе условий для быстрой завалки стальной части шихты в сводах печей устанавливают короткие стационарные газокислородные горелки, состоящие из трех концентрических труб: по внутренней подают кислород, между внутренней и средней — газ, а между средней и наружной — воду для охлаждения. Эти горелки включаются во время завалки крупногабаритного стального лома. При работе скрап-процессом та-

кие горелки также успешно используют. Производительность печей в этом случае увеличивается на 22—27%, а расход топлива снижается на 12%. Но при использовании этих горелок повышается износ огнеупорных материалов рабочего пространства печи.

Производительность мартеновской печи можно увеличить при увеличении ее садки. Для печей небольшой емкости удвоение садки приводило к увеличению производительности в 1,6—1,8 раза. Это мероприятие проводят на всех металлургических предприятиях.

Возможно увеличение производительности мартеновской печи в результате ускорения процессов дефосфорации и десульфурации плавки путем вдувания в ванну порошкообразной извести вместе с другими материалами, а также вследствие науглероживания плавов с низким содержанием углерода путем вдувания графика, коксика и т. п.

Вопросам внепечного раскисления и легирования стали уделяется очень много внимания. Имеют в виду не только возможность увеличения производительности агрегата и значительное уменьшение угара раскислителей, но и использование эффекта конвективного и струйного перемешивания металла в ковше, что помогает очистить металл от продуктов раскисления. Эти мероприятия, как и вакуумирование стали перед раскислением или обработка жидкого металла аргоном, а также обработка металла синтетическими шлаками, способствуют заметному улучшению качества стали.

*Повышение стойкости отдельных элементов футеровки печи.* На печах, работающих с интенсивной продувкой жидкого металла кислородом, целесообразно увеличивать высоту главного свода, площадь пламенного окна, вертикальных каналов и объем шлаковиков, а также размеры ячеек регенераторов. Увеличения стойкости футеровки рабочего пространства и свода печи достигают регулярным сдуванием пыли с внешней поверхности свода сжатым воздухом или перегретым паром, торкретированием внутренней поверхности свода, торцовых стен головок и стен рабочего пространства. Торкретированием можно также заваривать свод в местах локального износа и тем самым удлинять срок его службы. Промывать насадки водой под давлением 10—12 ат начинают через 30 плавов после холодного ремонта и повторяют через каждые 7—10 дней. Пыль из-под насадочного про-

странства выдувают паром, подаваемым под давлением 10—20 ат.

На печи Мерца — Белена свод, переднюю и заднюю стенки печи выше шлаковой линии выкладывают из блоков. Ремонт такой печи ускоряется, так как блоки заранее готовят согласно графику для разных печей. Часть горячих ремонтов также выполняют при помощи блоков. В этих печах стены выполняют наклонными, в результате чего значительно уменьшается пролет свода. При этом не только повышается стойкость свода, но и улучшаются условия теплопередачи излучением от кладки к ванне. Производительность таких печей выше, а расход топлива и огнеупоров меньше, чем в обычных мартеновских печах.

Ряд преимуществ такой конструкции рабочего пространства печи выгодно используют также на мартеновских печах, работающих скрап-процессом. В этом случае ремонт печи выполняют при помощи подвесных завалочных машин мостового типа. Кроме того, используют мостовые уборочные краны, при помощи которых устанавливают блоки на печах.

В цехах с большими печами, работающими скрап-рудным процессом, эту работу выполняют заливочными кранами. При этом частично нарушается грузопоток жидкого чугуна. Сильное вспенивание шлака при этом процессе приводит к ускоренному изнашиванию блоков, а обычная заправка печей такой конфигурации затруднительна. Поэтому целесообразность использования свода блочной конструкции на больших печах нуждается в дополнительном подтверждении. Пока же следует искать меры, предупреждающие преждевременную изнашиваемость основных сводовых огнеупоров, сколы и оплавление. Повышение высоты свода является эффективным средством его защиты от брызг шлака. Особенно это важно при работе печи с использованием кислорода. Одной из основных причин скалывания сводовых кирпичей является проникновение в них плавильной пыли. Установлено, что при сочетании некоторых разновидностей шпинелей магнетитохромитовые сводовые кирпичи разбухают. Наиболее сильное разбухание наблюдают при взаимодействии магнетита  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и хромшпинели. Скалывание возможно и при термических ударах, испытываемых сводом. Например, существует предположение, что при ремонте подины по новому способу темпера-

тура свода понижается до  $1100^{\circ}\text{C}$ . Это связано с уменьшением подачи топлива во время ремонта подины для снижения выноса мелкого магнезитового порошка отходящими газами. Простои на ремонты подины уменьшились до  $0,55\%$ , а износ свода вследствие термического удара увеличился.

Дальнейшие поиски новых высокоогнеупорных материалов и совершенствование профилактических мер против преждевременного износа может оказаться эффективным для удлинения срока службы главного свода рабочего пространства мартеновской печи.

*Топливо, тепловая нагрузка и автоматическое регулирование теплового режима печи.* В последние 10 лет появилась возможность широко использовать природный газ в качестве топлива для мартеновских печей с одно- и двухканальными головками. Для обеспечения светимости и устойчивости факела к топливу добавляется мазут ( $15\text{—}25\%$  по теплу).

На печах с трехканальными головками природный газ применяют с предварительной самокарбюрацией, с небольшой добавкой мазута или работают по принципу самокарбюрации топлива.

При переводе печей на отопление природным газом и мазутом появляется возможность значительно модернизировать конструкцию печи и увеличить площадь пода. Например, при переводе печи садкой  $200\text{—}225\text{ т}$  с трехканальными головками на отопление природным газом в результате применения одноканальной головки и уширения ванны путем снижения уровня изгиба задней стенки удалось увеличить площадь пода с  $67$  до  $95\text{ м}^2$  (рис. 126). При этом удалось увеличить садку печи до  $400\text{—}450\text{ т}$ . После снятия разделительных стенок в шлаковиках и регенераторах и устройства в тех и других подвесных плоских сводах емкость шлаковиков увеличилась с  $215$  до  $292\text{ м}^3$ , а объем насадок — с  $304$  до  $370\text{ м}^3$ . Все эти усовершенствования позволили повысить тепловые нагрузки с  $29$  до  $39 \cdot 10^6$  ккал/ч при помощи сжигания природного газа и мазута и интенсифицировать горение топлива кислородом во время завалки шихты.

Для самокарбюрации топлива в факеле большое значение имеет наличие в природном газе непредельных углеводородов типа  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , в молекулах которых отношение содержаний (по массе)  $\text{C}:\text{H} \geq 6$ . Такие углеводороды обеспечивают образование сажистых частиц, ко-

торые и обуславливают светимость пламени. Менее благоприятно для светимости наличие в природном газе углеводородов, у которых указанное отношение меньше 6. Несколько исправляется это положение тем, что при горении мазута образуются также твердые частички углерода типа кокса, и пламя приобретает светимость (для мазута отношение С : Н равно 8,15).

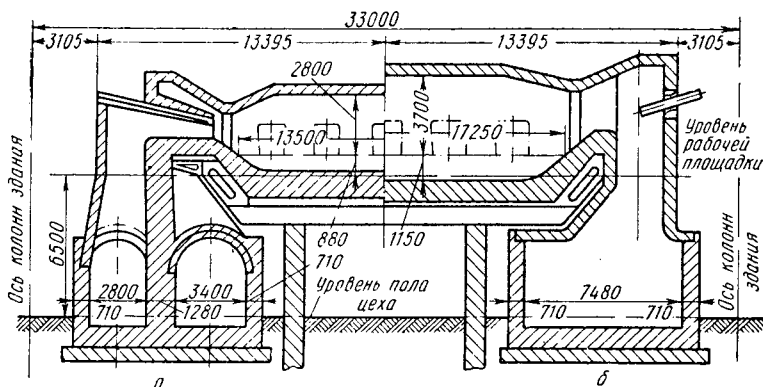


Рис. 126. Реконструкция мартеновской печи для работы с удвоенной садкой:

а — 220-т печь; б — 400-т печь

При отоплении печей смешанным (доменный + коксовый) газом необходимо помнить, что с повышением температуры нагрева газа в регенераторах в нем увеличивается содержание сажистого углерода. Уже при подогреве смешанного газа с теплотой сгорания  $2300 \text{ кал/м}^3$  до  $1150^\circ \text{C}$  образуется  $70 \text{ г/м}^3$  сажистого углерода, что вполне достаточно для получения светящегося пламени даже без карбюрации факела мазутом. При повышении теплоты сгорания газа (в результате увеличения в смеси доли коксового газа) количество сажистого углерода после подогрева газа в регенераторах еще более увеличивается.

Однако при использовании любого вида топлива необходимо организовать его сжигание так, чтобы образовывался жесткий настильный факел, с высокой скоростью движущийся у поверхности ванны. При этих условиях заметно увеличивается доля тепла, передаваемого ванне конвекцией. Лучше организовать факел удастся посредством вдувания сжатого воздуха в торец газового

пролета или с боковых сторон кессона. В результате этого энергия топливного потока повышается, а вместе с этим усиливаются теплообменные и массообменные процессы, увеличивается окислительная способность печи.

При выборе тепловых нагрузок и организации факела необходимо помнить, что повышать тепловые нагрузки во время завалки стальной части шихты целесообразно лишь при использовании тяжеловесного лома и при высокой скорости его завалки. При легковесном скрапе этого делать нельзя, так как такой скрап быстро оплавляется и чрезмерно покрывается окалиной. Это приводит к вспениванию ванны после заливки чугуна при скрап-рудном процессе и к закозлению при скрап-процессе. И в том и в другом случае затягивается период плавления, а следовательно, и длительность плавки. Точно так же не следует поддерживать высокую тепловую нагрузку во время завалки сыпучих материалов (руды, известняка, извести, боксита), так как вследствие плохой теплопроводности этих материалов ускоряется износ свода и стен печи.

Автоматическое регулирование теплового режима печи является очень важным мероприятием для повышения производительности печи. В настоящее время осуществляют раздельное регулирование основных параметров теплового режима: температуру свода (измеряемую шомпольным термозондом) регулируют изменением расхода топлива; коэффициент избытка воздуха (измеряемый анализатором избыточного кислорода — альфа-индикатором) изменением подачи кислорода в факел и вентиляторного воздуха; температуру насадки — охлаждением дымовых газов в шлаковиках распыливаемой водой; давление в рабочем пространстве — изменением тяги и уменьшением расхода вентиляторного воздуха; перекидку клапанов — по установленному времени для каждого периода плавки.

Использование новых видов высококалорийного топлива и применение кислорода для интенсификации сжигания топлива и для продувки ванны немислимы без организации автоматического регулирования теплового режима. В результате его применения продолжительность плавки и расход топлива сокращаются примерно на 5—7%.



## Установка кислородных конвертеров в мартеновском цехе

Кроме модернизации мартеновских печей, установки двухванных печей, печей типа «Аякс» в действующих цехах устанавливают конвертеры (рис. 127), работающие с продувкой чугуна кислородом сверху или с донной

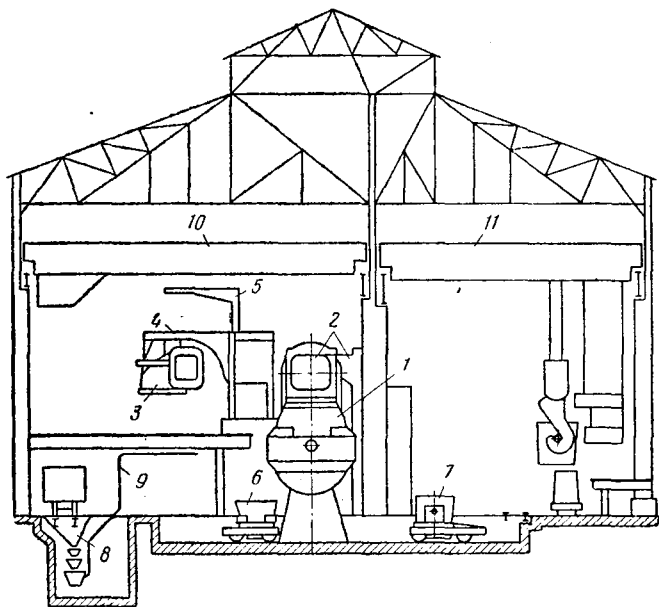


Рис. 127. Расположение кислородного конвертера в мартеновском цехе:

1 — конвертер; 2 — отвод и дожигание газов; 3 — съемный водоохлаждаемый газоход; 4 — консольный кран; 5 — консольный кран для фурмы; 6 — шлаковый ковш; 7 — сталеразливочный ковш; 8 — бункера; 9 — пневмотранспорт сыпучих материалов; 10 — заливочный кран; 11 — разливочный кран

продувкой взамен мартеновских печей в печном пролете при небольшой емкости конвертера или в шихтовом открылке конвертеры садкой 150—200 т. Из рис. 127 видно, что для ввода и вывода кислородной фурмы используют консольно-поворотный кран. При подъеме фурмы она вместе с изогнутым газоходом отводится краном в сторону. При таком решении установка может быть на 2 м ниже. Подача и загрузка твердых составляющих шихты в короба совкового типа осуществляется завалочной машиной.

## РАСКИСЛЕНИЕ СТАЛИ И ЕЕ ЛЕГИРОВАНИЕ

### 1. Различные способы раскисления

Кислород растворим и в жидком, и в твердом чистом железе. Обычная диаграмма состояния Fe—O характеризует растворимость кислорода в виде жидкого и твердого раствора без учета кислорода, находящегося в стали в виде различных окислов (неметаллических включений).

Поскольку наличие в готовой стали включений связано с растворенным в жидком металле кислородом, сталевар должен так вести плавку, чтобы к концу периода фришевания кислорода в жидком металле было возможно меньше.

Кислород находится в жидком металле в виде атомов, находящихся во взаимодействии с атомами железа, или в форме аниона  $O^{2-}$ . Это значит, что при взаимодействии какого-либо окисла (например, FeO, MnO) с жидким железом в раствор переходит не окисел FeO или MnO, а кислород и элемент: FeO в виде  $Fe^{2+}$  и  $O^{2-}$ , MnO в виде  $Mn^{2+}$  и  $O^{2-}$ .

Из ряда окислов наибольшей растворимостью в железе обладает закись железа, поэтому максимальная растворимость кислорода в железе будет в случае соприкосновения железа с закисью железа.

Чистое железо с температурой плавления  $1539^{\circ}C$  становится менее тугоплавким по мере увеличения концентрации кислорода в растворе, причем минимальная температура плавления  $1524^{\circ}C$  соответствует 0,16% кислорода. С дальнейшим повышением температуры жидкого железа растворимость кислорода (в виде [FeO]) увеличивается (рис. 128).

Аналитически эта кривая хорошо описывается температурной функцией максимального содержания кислорода в железе:

$$\lg \% [O]_{\max} = -\frac{6320}{T} + 2,734.$$

Аналогичную зависимость растворимости кислорода в жидком железе выражают формулой Кербера и Ольсена:

$$\% [O]_{\max} = 0,131 \cdot 10^{-2} t^{\circ}C - 1,77,$$

или в пересчете на FeO

$$[\% \text{ FeO}]_{\max} = 0,589 \cdot 10^{-2} t^{\circ}C - 7,96.$$

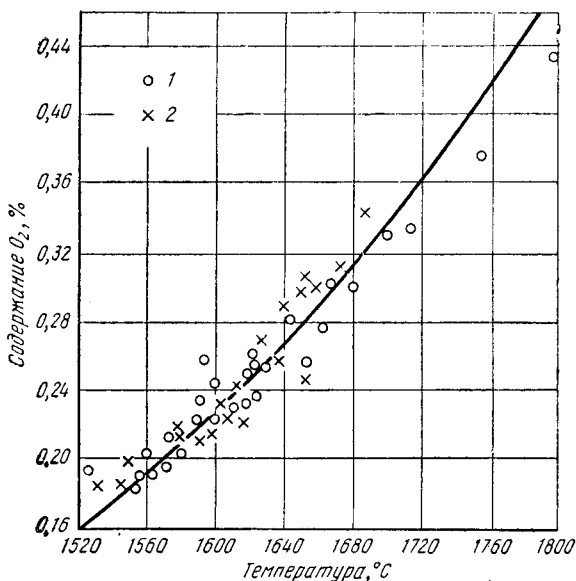


Рис. 128. Влияние температуры на растворимость кислорода в жидком железе:

1 — данные первого исследования; 2 — данные второго исследования

### Содержание кислорода в жидкой ванне

После полного расплавления жидкой ванны концентрация растворенного в металле кислорода небольшая при наличии в нем больших концентраций кремния, углерода и марганца. Но затем, по ходу рафинирования металла, концентрация растворенного кислорода увеличивается и достигает максимальных значений при отсутствии кремния и низких содержаниях углерода.

Резко выраженная зависимость концентрации кислорода от содержания углерода в жидком металле указывает на исключительную раскислительную способность углерода при температурах сталеплавильных процессов. Реакция



ослабеваает по мере уменьшения концентрации углерода с одновременным нарастанием концентрации растворенного кислорода (см. рис. 99), так как их произведение становится близким к постоянной величине.

Диаграмма отчетливо показывает, что в действительных условиях мартеновского процесса содержание кислорода превышает значение, соответствующее равновесному состоянию, на 0,015—0,025%, достигая абсолютных концентраций 0,012—0,06% при содержании углерода в кипящей ванне 0,09—0,06%.

При всех процессах производства стали (кроме кремневосстановительного) доведенный до заданного по содержанию углерода металл нуждается в раскислении для приведения в неактивное состояние растворенного кислорода и предотвращения дальнейшей реакции окисления углерода.

Одновременно с раскислением стали проводят и ее легирование до заданного химического состава. Только при производстве кипящей стали раскисление в печи или в ковше осуществляют умышленно неполностью и завершают раскисление стали в изложнице под действием части остаточного углерода.

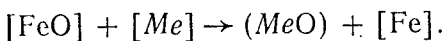
В современной практике применяют четыре способа раскисления: осаждающее; диффузионное; путем обработки синтетическими шлаками, вакуумирование жидкой стали.

### *Осаждающее раскисление*

Принцип этого метода раскисления заключается в том, что элемент-раскислитель, обладающий большим, чем железо, сродством к кислороду, вступает с ним в химическую реакцию и образует окисел-осадок, т. е. в результате прошедшей химической реакции гомогенная система (жидкая сталь с растворенным в ней кислородом) превращается в гетерогенную систему (жидкая сталь со взвешенными в ней окислами). Такой способ

раскисления поэтому и называют осаждающим. Плотность выпавшего осадка меньше плотности жидкого металла, поэтому он отделяется из металла.

В общем виде осаждающее раскисление может быть выражено реакцией



Очевидно, что остаточное содержание в металле FeO будет тем меньше, чем больше концентрация в нем [Me], введенного для раскисления.

Лучшие результаты получают при быстром растворении раскислителей, достаточной скорости отделения и всплывания продуктов раскисления и хорошем поглощении шлаком (пленкой окислов) всплывших продуктов реакции раскисления.

Предпочтительнее выбирать элементы, обладающие большой раскислительной способностью (Si, Al, Ti, Zr, Ca, PЗМ). Желательно брать такие элементы, которые дают окисел с низкой точкой плавления, т. е. окисел в жидком виде, способный к коалесценции и возможно быстрому отделению в шлаковую зону. По тем же соображениям, образующийся окисел должен обладать возможно меньшей плотностью.

Термодинамические расчеты реакций раскисления металла различными элементами, применение которых возможно в производстве стали, позволяют расположить их в определенном порядке (табл. 49).

Окислы расположены в порядке убывающей степени прочности, которая характеризуется величиной теплового эффекта образования на 1 моль кислорода. Как видно из табл. 49, эту же последовательность расположения окислов дает и подсчет величин упругостей их диссоциации.

В практике производства стали нашли применение Ca, Al, Zr, В, Ti, Si, Mn. Наиболее употребительными из них являются Mn, Si, Al.

На рис. 129 показана раскислительная способность кремния, марганца и углерода при температуре 1450—1650°С, рассчитанная по константам равновесия реакции этих элементов.

При введении совместно в ванну кремния и марганца образующиеся окислы выделяются из раствора в виде жидкой шлаковой фазы. Для качественной оценки ско-

Термодинамические характеристики  
различных элементов

| Реакция  | Стандартный тепловой эффект на 1 моль кислорода, кал | Логарифм упругости диссоциации окисла при 1727 °С |
|--|--|---|
| 2 Ca+O <sub>2</sub> =2 CaO   | 302 260  | -22,2   |
| 2 Mg+O <sub>2</sub> =2 MgO   | 291 600  | -20,6   |
| <sup>4</sup> / <sub>3</sub> Al+O <sub>2</sub> = <sup>2</sup> / <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 262 466  | -17,7   |
| Zr+O <sub>2</sub> =ZrO <sub>2</sub>  | 258 800  | -16,4   |
| <sup>4</sup> / <sub>3</sub> В+O <sub>2</sub> = <sup>2</sup> / <sub>3</sub> В <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 232 700  | Не определен                                      |
| Ti+O <sub>2</sub> =TiO <sub>2</sub>  | 225 700  | -13,6   |
| Si+O <sub>2</sub> =SiO <sub>2</sub>  | 207 850  | -13,3   |
| <sup>4</sup> / <sub>3</sub> V+O <sub>2</sub> = <sup>2</sup> / <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 197 300  | Не определен                                      |
| 2 Mn+O <sub>2</sub> =2 MnO   | 193 440  | -11,5   |
| <sup>4</sup> / <sub>3</sub> Cr+O <sub>2</sub> = <sup>2</sup> / <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 192 600  | -10,2   |
| 2 Zn+O <sub>2</sub> =2 ZnO   | 166 900  | -8,0  |
| <sup>4</sup> / <sub>5</sub> P+O <sub>2</sub> = <sup>2</sup> / <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 148 000  | -7,0  |
| <sup>2</sup> / <sub>3</sub> W+O <sub>2</sub> = <sup>2</sup> / <sub>3</sub> WO <sub>3</sub>                 | 130 330  | -5,0  |
| <hr/>  |  |   |
| 2 Fe+O <sub>2</sub> =2 FeO   | 128 860  | -6,9  |
| <hr/>  |  |   |
| <sup>2</sup> / <sub>3</sub> Mo+O <sub>2</sub> = <sup>2</sup> / <sub>3</sub> MoO <sub>3</sub>               | 120 270  | -4,0  |
| 2 Ni+O <sub>2</sub> =2 NiO   | 116 600  | -3,3  |
| 2 Co+O <sub>2</sub> =2 CoO   | 115 000  | -5,1  |
| <sup>4</sup> / <sub>3</sub> As+O <sub>2</sub> = <sup>2</sup> / <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 104 330  | -2,0  |
| 4 Cu+O <sub>2</sub> =2 Cu <sub>2</sub> O   | 86 000   | -0,6  |

рости ее всплывания пользуются формулой Стокса, выведенной на основе законов сопротивления среды движению в неподвижной среде малых сферических тел, диаметр которых менее 100 мкм:

$$v = K \frac{2}{9} \cdot \frac{g}{\eta} r^2 (d_m - d_{ш}),$$

где  $K$  — коэффициент формы;  
 $v$  — скорость всплывания, см/с;  
 $g$  — ускорение силы тяжести, 981 см/с<sup>2</sup>;  
 $r$  — радиус частицы, см;  
 $d_m$  — плотность жидкого металла, г/см<sup>3</sup>;  
 $d_{ш}$  — плотность шлаковой частицы, г/см<sup>3</sup>;  
 $\eta$  — вязкость жидкого металла, г/(см·с) (0,025 П при 1595° С).

Так как плотность продуктов раскисления для температур жидкой стали не изучена, пользуемся данными для температуры 20° С (табл. 50).

Как видно из табл. 50, продукты раскисления стали обладают высокой температурой плавления. Вероятно, такие окислы выпадают из расплава в форме суспензий (твердых частиц), а не в форме эмульсий (жидких ча-

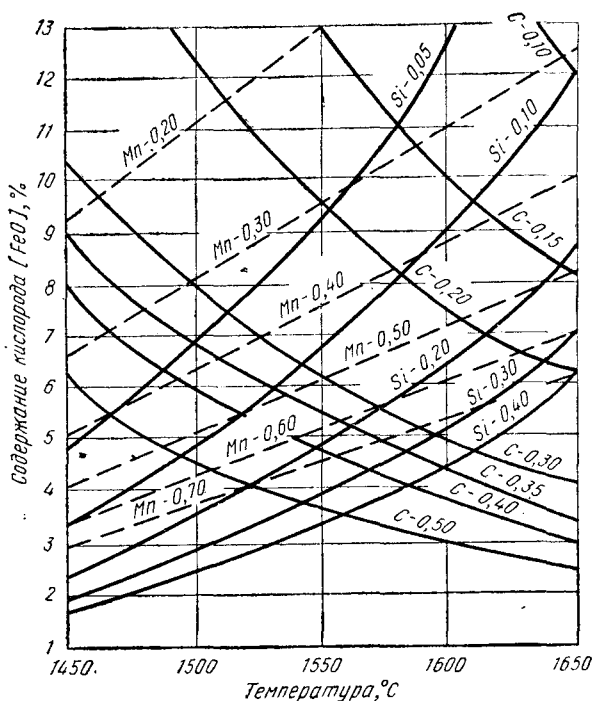


Рис. 129. Зависимость раскислительной способности углерода, кремния и марганца от температуры

ТАБЛИЦА 50

Температура плавления  
и плотность продуктов раскисления

| Соединение                                       | Температура плавления, °C | Плотность при 20°C |
|--|---------------------------|--------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (аморфный)        | 2045                      | } 3,85             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кристаллический) | 2050                      |                    |
| MnO  | 1785                      | 5,40               |
| SiO <sub>2</sub> (кристаллический)               | 1713                      | 2,40               |
| TiO <sub>2</sub>                                 | 1840                      | 4,20               |
| ZrO <sub>2</sub>                                 | 2700                      | 5,75               |

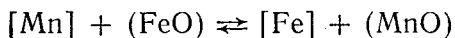
стиц) и поэтому не способны к коалесценции. Опасение загрязнения металла включениями значительно ослабляется, так как в ванне возникают благоприятные условия, при которых окислы способны давать сложные сплавы с более низкой точкой плавления, а главным образом тем, что продукты раскисления никогда не бывают чистыми окислами данного раскислителя.

### *Раскисление марганцем*

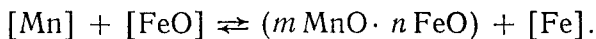
Условия рафинирования ванны, сопровождающиеся повышением температуры металла, неблагоприятны для действия марганца как раскислителя (реакция  $\text{FeO} + \text{Mn} \rightarrow \text{MnO} + \text{Fe}$  — экзотермическая). Его раскислительная роль осуществляется в условиях понижения температуры или при введении ферромарганца в желоб при выпуске металла из печи.

Несмотря на более низкую раскислительную способность марганца по сравнению с другими применяемыми на практике элементами, он является раскислителем, без применения которого не обходится раскисление ни одной марки спокойной стали. Ограниченная раскислительная способность делает его незаменимым реагентом при производстве кипящей стали.

Реакция раскисления марганцем, быстро приближающаяся к состоянию равновесия, может быть представлена в виде гетерогенной на границе металл — шлак, что более вероятно:

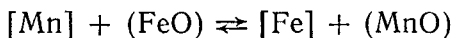


или гомогенной внутри массы жидкого металла



Продукт раскисления никогда не бывает чистым окислом марганца ( $\text{MnO}$ ), а всегда его сплавом с  $\text{FeO}$ , так как  $\text{MnO}$  в зоне реакции хорошо растворяет не вступившую во взаимодействие  $\text{FeO}$ . Отношение  $\text{MnO}$  к  $\text{FeO}$  в окисле зависит от температуры и содержания марганца в ванне.

Константу равновесия реакции



и ее зависимость от температуры выражают так:

$$\lg K_{\text{Mn}} = \lg \frac{[\text{Fe}] (\text{MnO})}{(\text{FeO}) \cdot [\text{Mn}]} = \frac{6440}{T} - 2,95.$$



Свойства шлаков, т. е. тип процесса — кислый или основной, существенно влияют на раскисляющую способность марганца. На основании изучения этого вопроса установлено, что величина отношения  $(\text{MnO})/(\text{FeO})$  в кислых шлаках в несколько раз выше, чем в основных шлаках при данной концентрации  $[\text{Mn}]$  в металле, т. е. под кислым шлаком в стали содержится меньше кислорода.

Это значит, что введенный в ванну марганец осуществит неодинаковую работу раскисления в основной и кислой печи при одинаковой концентрации  $[\text{FeO}]$  в металле, одинаковом отношении  $(\text{FeO})/(\text{MnO})$  в шлаке и прочих равных условиях: марганец в условиях кислого процесса окисляется значительно полнее, чем в основном процессе. Это значит, что при одинаковой садке кислой и основной печи и одинаковом расходе ферромарганца в кислой печи останется в металле меньше марганца, чем в металле основной печи. Об этом мастер и сталевар должны помнить во избежание выпуска металла не по анализу.

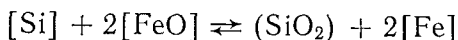
*Влияние температуры.* При раскислении марганцем благоприятным фактором является понижение температуры. Это хорошо иллюстрируется диаграммой рис. 129. Видно, что раскислительная способность марганца лишь при низких температурах заметно увеличивается. Образующаяся  $\text{MnO}$  с высокой температурой плавления ( $1785^\circ\text{C}$ ) дает сплавы с  $\text{FeO}$  и, как следует из диаграммы состояния системы  $\text{FeO—MnO}$ , температуры плавления этих сплавов повышаются вместе с увеличением концентрации  $\text{MnO}$  (см. рис. 18).

Однако при больших концентрациях марганца в металле уже при высоких температурах начинают выпадать твердые продукты раскисления в виде смешанных кристаллов.

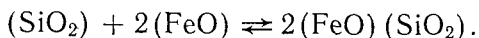
При производстве кипящей стали обычно пользуются только этим раскислителем, как неспособным снизить содержание кислорода в ней до полного успокоения. Кипение стали в изложнице, несмотря на наличие 0,40—0,50%  $\text{Mn}$ , наглядно иллюстрирует слабую эффективность марганца как раскислителя по сравнению с углеродом.

## Раскисление кремнием

Реакция раскисления кремнием



сопровождается образованием силиката фаялита



Существование грюнерита  $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  в жидком шлаке, вероятно, также возможно. Образование жидкоплавких силикатов способствует очищению металла от кислорода.

Для условий кислого процесса, т. е. условий насыщения шлака  $\text{SiO}_2$ , концентрацию этого окисла в выражении константы равновесия реакции  $[\text{Si}] + 2[\text{FeO}] \rightleftharpoons (\text{SiO}_2) + 2[\text{Fe}]$  можно считать величиной постоянной:

$$K_{\text{Si}} = \frac{(\text{SiO}_2)}{[\text{Si}] \cdot [\text{FeO}]^2} = \frac{\text{const}}{[\text{Si}] \cdot [\text{FeO}]^2}$$

или

$$K_{\text{Si}} = [\text{Si}] \cdot [\text{FeO}]^2$$

или

$$K_{\text{Si}} = [\text{Si}] \cdot [\text{O}]^2.$$

Низкое содержание кислорода в стали при равновесии создает трудности для количественных определений, и поэтому наблюдают значительные расхождения опубликованных значений  $K_{\text{Si}}$ :  $0,17 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,49 \cdot 10^{-4}$ ;  $0,56 \cdot 10^{-4}$ ;  $7,1 \cdot 10^{-4}$ .

В расчетах иногда более удобно пользоваться выражением константы реакции

$$K_{\text{Si}} = [\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2,$$

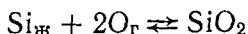
которое при температуре  $1600^\circ \text{C}$  составляет  $3,6 \cdot 10^{-5}$ .

Аналитическая зависимость  $K_{\text{Si}}$  от абсолютной температуры дана Шенком в форме

$$\lg K_{\text{Si}} = \lg [\text{FeO}]^2 [\text{Si}] = -\frac{32800}{T} + 14,25.$$

Так как почти полностью отсутствует свободное количество  $\text{SiO}_2$  в шлаке при основном процессе, то наблюдают большую эффективность раскислительного действия кремния.

Для реакции



тепловой эффект при комнатной температуре соответствующим расчетом по формуле Кирхгофа корректируют для температуры 1600° С: при температуре 25° С тепловой эффект  $\Delta H$  составляет —207 300 кал и при температуре 1600 С —214 300 кал.

Учитывая выделение тепла при растворении  $\text{Si}_{\text{ж}}$  в железе в количестве 29000 кал на 1 г-атом добавляемого в жидком состоянии кремния, теплоту растворения 1 моль  $\text{O}_2$  в количестве 66 120 кал (так как  $1/2\text{O}_2$  (газ) = =0 (ж);  $\Delta F^\circ = -33\,060 + 2,04 T$ ), тепловой эффект рассматриваемой реакции находим равным

$$\Delta H = -214\,300 + 29\,000 + 66\,120 = -119\,180 \text{ кал.}$$

Подставляя в выражение свободной энергии реакции эмпирически найденную величину константы  $K_{\text{Si}} = 3,6 \cdot 10^{-5}$  для 1600° С, находим

$$\Delta F^\circ = 4,575 \lg(3,6 \cdot 10^{-5}) = -38\,100 \text{ кал.}$$

Подставляя в уравнение

$$\Delta F^\circ = \Delta H - T\Delta S$$

полученные величины  $\Delta F^\circ$  и  $\Delta H$ , находим изменение энтропии

$$\Delta S = \frac{81080}{T} = -43,5.$$

Следовательно, свободная энергия реакции  $\text{SiO}_2 = \text{Si} + +2\text{O}$  выразится уравнением

$$\Delta F^\circ = 119\,180 + 43,5 T,$$

откуда константа равновесия получает вид:

$$\lg K_{\text{Si}} = -\frac{26050}{T} + 9,5.$$

Величины констант равновесия по этой формуле следующие:

|  |                     |                     |                     |                     |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Температура, С° . . . . .                              | 1540                | 1590                | 1650                | 1700                |
| $K_{\text{Si}} = [\% \text{Si}] [\% \text{O}]^2$ . . . | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | $9,1 \cdot 10^{-5}$ | $2,0 \cdot 10^{-4}$ |

Диаграмма (рис. 130) дает графическое выражение количественного соотношения кремния и кислорода, со-

существующих в состоянии равновесия. Выведенные выше зависимости для условий равновесия с чистой  $\text{SiO}_2$  приложимы также к равновесию с насыщенными кремнекислотой шлаками, т. е. с кислыми шлаками.

В основных шлаках кремнезем дает соединения с основными окислами  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ , поэтому активность кремнезема ничтожно мала, в результате чего раскисление при основном процессе кремнием происходит полнее, чем в случае кислого процесса.

Как видно из рис. 130, кремний является сильным раскислителем. При остаточном его содержании в стали 0,2% в равновесии с ним находится лишь 0,007%  $\text{O}_2$  (при  $t = 1540^\circ\text{C}$ ). Однако раскислять металл одним кремнием нельзя, так как продукты раскисления будут в твердом состоянии, не способными к укрупнению. Целесообразно кремний использовать совместно с марганцем, еще лучше в виде силикомарганца для раскисления, тогда продукты раскисления будут в жидком виде.

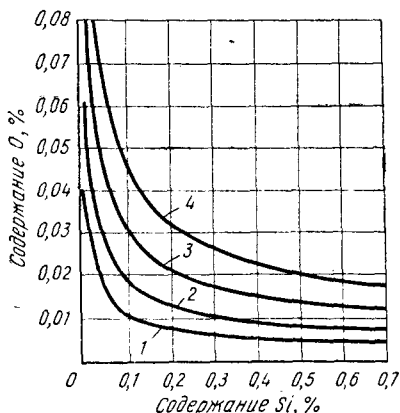


Рис. 130. Изотермы констант равновесия между кремнием и кислородом:

1 — при  $1540^\circ\text{C}$ ; 2 — при  $1590^\circ\text{C}$ ;  
3 — при  $1650^\circ\text{C}$ ; 4 — при  $1700^\circ\text{C}$

### Раскисление алюминием

Алюминий является наиболее эффективным раскислителем из обычно применяемых в сталеплавильной практике. Вследствие малых остаточных количеств в растворе стали кислорода и алюминия при экспериментальном определении равновесия реакции были получены разные результаты. Приведем некоторые из них.

Для реакции раскисления алюминием



константа равновесия имеет вид

$$K'_{\text{Al}} = \frac{[\text{FeO}]^3 \cdot [\text{Al}]^2}{[\text{Al}_2\text{O}_3] [\text{Fe}]^3}$$

Принимая концентрации  $[Fe]$  и  $[Al_2O_3]$  в металлическом расплаве за величины постоянные, константу равновесия можно записать в упрощенном виде:

$$K_{Al} = [Al]^2 [FeO]^3.$$

Экспериментальное определение этой константы для температуры  $1600^\circ C$  было следующим:

$$K_{Al} = 5,1 \cdot 10^{-7}.$$

На рис. 131 показаны равновесные соотношения между алюминием и кислородом, растворенным в жидком железе. Из рассмотренного ряда раскислительной способности часто применяемых раскислителей Mn, Si и Al видно, что алюминий является сильнейшим раскислителем. Так, например, с 0,1% марганца, кремния и алюминия при температуре  $1600^\circ C$  в равновесии остается соответственно кислорода 0,175; 0,021 и 0,00028%, а при температуре  $1500^\circ C$  0,12; 0,009 и 0,00013%.

Однако пользоваться одним алюминием для получения очень малых остаточных долей растворенного кислорода не следует, так как это может

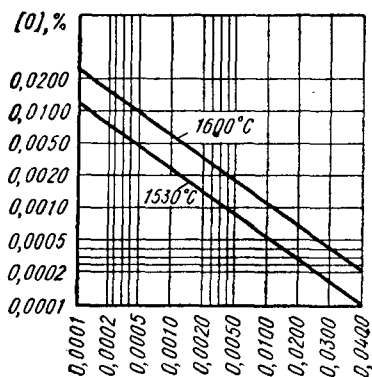
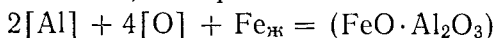


Рис. 131. Диаграммы равновесия между алюминием и кислородом, растворенными в жидком железе

привести к образованию продукта раскисления в виде твердого глинозема, если реакция



не успеет получить развития.

### Раскисление ванадием

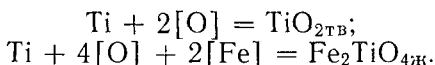
Ванадий — очень слабый раскислитель. По раскислительной способности он уступает кремнию, но сильнее раскисляет металл, чем марганец. Поэтому его используют в небольших количествах в качестве раскислителя, задавая в ковш для корректировки интенсивности кипения металла в изложницах и зерна стали при выплавке кипящей стали, предназначенной для штамповки.

Раскисление стали проходит по реакции  $2[V] + 4[O] + [Fe] = (V_2O_3 \cdot FeO)$ . Продукты раскисления состоят из ванадиевой шпинели  $V_2O_3$  и  $FeO$ . Условия равновесия реакции могут быть выражены уравнением

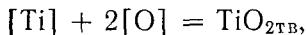
$$\lg K_V = \lg \frac{1}{[\% V]^2 [\% O]^4} = \frac{42000}{T} - 15,88.$$

### *Раскисление титаном*

В качестве раскислителя находит применение и аналог кремния — титан. Титан применяют в виде ферросплава (см. табл. 35). Реакция раскисления титаном



Точные значения констант раскисления титаном пока не установлены. Для реакции раскисления, выраженной в виде



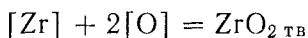
константа равновесия при  $1600^\circ C$  составляет

$$K_{Ti} = [\% Ti] \cdot [O]^2 = 3,31 \cdot 10^{-6}.$$

Титан является очень сильным раскислителем. Если его содержание в стали равно  $0,05\%$ , то равновесное с ним содержание кислорода при  $1600^\circ C$  не превышает  $0,004\%$ . Сталь раскисляют ферротитаном в ковше после предварительного введения ферромарганца и ферросилиция. При этих условиях раскисления среднеуглеродистой стали самостоятельных включений окислов титана не обнаруживают, они входят в состав сложных силикатов. Если сталь раскисляют одним ферротитаном (до  $0,05\%$  Ti), то образуются жидкие включения вида титаномагнетитовой шпинели  $2FeO \cdot TiO_2$ , а в случае более высоких концентраций титана (до  $0,5\%$  Ti) —  $TiO_{2ТВ}$ . Преимущество титана как раскислителя по сравнению с алюминием заключается в том, что при его расходе до  $0,05\%$  продукты раскисления жидкие.

### *Раскисление цирконием*

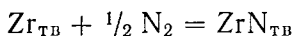
Цирконий, как и титан, является аналогом кремния. Свободная энергия реакции раскисления



может быть рассчитана по формуле

$$\Delta F^\circ = -234\,360 + 35,6 T.$$

Цирконий, будучи энергичным раскислителем, вместе с тем благоприятно влияет на десульфурацию и удаление азота из стали. Реакция образования нитридов циркония



протекает с выделением тепла. Свободная энергия ее может быть рассчитана по формуле

$$\Delta F^\circ = -82\,000 + 22,0 T.$$

Цирконий — один из наиболее энергичных раскислителей. Образующиеся продукты раскисления  $\text{ZrO}_2$  очень тугоплавки, чем объясняют незначительный переход их из металла в шлак. Наряду с  $\text{ZrO}_2$  встречаются силикаты и нитриды циркония. Иногда вводят в сталь небольшие дозы циркония для повышения сопротивления коррозии, износоустойчивости и вязкости.

### *Раскисление бором*

Из новых раскислителей, по-видимому, будет играть немаловажную роль бор. Термодинамические расчеты показывают, что бор — более сильный раскислитель, чем кремний, но уступает по эффективности алюминию. Однако пока нет надежных опытных данных, подтверждающих это предположение. Реакция раскисления бором может быть выражена уравнением

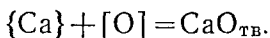


Бор по раскислительной способности превосходит Si и V, приближаясь к Zr и Al, что вполне увязывается с положением бора в Периодической системе элементов Менделеева. При легировании стали бором до введения FeV в ковш сталь должна быть раскислена цирконием, алюминием и кальцием. При введении же бора в форме комплексного сплава, содержащего алюминий или кальций (при относительно высоких концентрациях этих элементов), не нужно защищать бор от окисления. Такими сплавами являются: FeV с содержанием 11% B; грейнал, состоящий из 10% Al, 15% Ti, 3% Si, 25% V, 0,25% B.

Для повышения закаливаемости стали бор вводят с таким расчетом, чтобы остаточное содержание его в металле составляло 0,001—0,005%.

## Раскисление кальцием

Кальций при температуре жидкой стали находится в газообразном состоянии (температура его кипения  $1487^{\circ}\text{C}$ ), поэтому реакцию раскисления описывают так



Расчетом определяют раскислительную способность этого элемента по уравнению

$$\lg K_{\text{Ca}} = \lg \frac{1}{p_{\text{Ca}} [\% \text{O}]} = \frac{35900}{T} - 10,9.$$

Кальций — очень сильный раскислитель. Даже при сравнительно небольшом парциальном давлении паров кальция в системе можно достичь весьма низких концентраций растворенного в металле кислорода. Например, при  $p_{\text{Ca}} = 0,001$  ат равновесное содержание кислорода при  $1600^{\circ}\text{C}$  составит  $5,6 \cdot 10^{-6}\%$ .

Но в реальных условиях плавки (в печи или ковше) невозможно удержать кальций в жидком металле. Поэтому кальций не может быть использован для прямого снижения концентрации кислорода в металле.

Но роль кальция при совместном его использовании с другими элементами для раскисления стали значительна. В этом случае в продуктах раскисления обнаруживают некоторое количество  $\text{CaO}$ . Этого достаточно, чтобы усилить раскислительную способность соседствующих с ним элементов, так как активность их окислов в продуктах реакции оказывается меньше, чем когда кальция нет в составе раскислителей.

Кроме того, присутствие  $\text{CaO}$  в продуктах раскисления влияет и на их агрегатное состояние. Этот окисел способствует образованию легкоплавких продуктов раскисления, легко удаляющихся в шлак. Установлено, что в присутствии  $\text{CaO}$  формируются глобулярные включения. Это указывает на то, что при раскислении  $\text{Ca}$  продукты раскисления находятся в жидком состоянии.

Сравнение вида неметаллических включений и степени загрязненности ими стали показало, что при раскислении стали кремнемарганцекальциевым сплавом (69,9% кремния, 13% марганца, 15,5% кальция) образуются крупные глобулярные включения, причем остаточное их количество незначительно.

Некоторые исследователи рекомендуют в качестве раскислителя силикокальций (60%  $\text{Si}$  и 28%  $\text{Ca}$ ), что



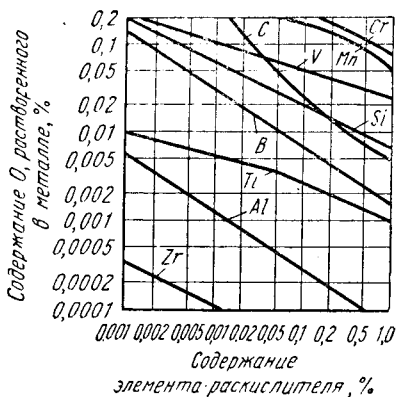


Рис. 132. Раскислительная способность элементов при 1600°С и атмосферном давлении

Видно, что из сравниваемых элементов наивысшей раскислительной способностью обладает цирконий. При этой температуре в области концентраций менее 0,16% раскислительная способность углерода ниже, а при более высоких концентрациях выше, чем кремния.

### Комплексные раскислители

Итак, при осаждающем раскислении жидкая ванна временно загрязняется неметаллическими включениями.

Самый употребительный раскислитель — марганец, формирующий окисел с точкой плавления 1785°С, дает с остаточной FeO непрерывный ряд твердых растворов, точка плавления значительной части которых находится в пределах температур сталеплавильных процессов, и потому эти твердые растворы способны к коагуляции и коалесценции.

Раскисление одним кремнием, дающим окисел  $\text{SiO}_2$  с точкой плавления 1713°С, как видно из диаграммы состояния (рис. 133), только в узком интервале диаграммы образует силикат фаялит  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ , плавящийся конгруэнтно при 1205°С, и две эвтектики, плавящиеся при 1177 и 1178°С. Практика показывает, что пользование этим раскислителем требует особых мер предосторожности во избежание повышенного загрязнения стали.

Еще более осторожно следует пользоваться алюминием, как раскислителем, образующим окисел с точкой

плавления  $2050^{\circ}\text{C}$ , неспособным к коагуляции, а возможно, и к всплыванию в силу своей кристаллической остроугольной формы.

При действии комплексных раскислителей одновременно возникают кислотные и основные окислы в кон-

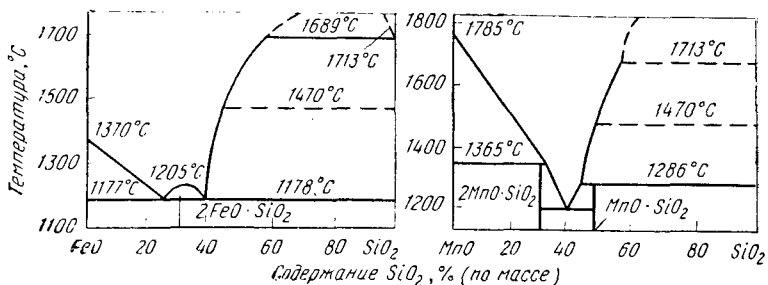


Рис. 133. Диаграмма состояния систем FeO—SiO<sub>2</sub> и MnO—SiO<sub>2</sub>

центрациях, обеспечивающих образование сплава окислов с температурой плавления, позволяющей им длительное время оставаться в жидком состоянии. В результате этого мелкодиспергированные жидкие сфероиды могут коалесцировать и всплывать из металла в шлак.

Самым простым типом таких сплавов являются двухкомпонентные сплавы кремния и марганца (силикомарганец, силикошпигель). Приведенные на рис. 133 диаграммы состояния систем FeO—SiO<sub>2</sub> и MnO—SiO<sub>2</sub> показывают, что легкоплавкие силикаты марганца и железа могут образовываться во многих сплавах FeO—MnO—SiO<sub>2</sub>.

Широко применяют сплав АМС, состоящий из 10—30% Mn, 10—20% Si, 6—20% Al.

При отсутствии комплексных сплавов-раскислителей рекомендуют соблюдать определенную последовательность при введении раскислителей: предварительное раскисление марганцем до введения кремния облегчает образование жидких силикатов, так как выпадению кремнезема предшествует зарождение жидких сплавов в (Mn, Fe)O.

Практика показывает, что применение двойных или тройных комплексных раскислителей Si—Mn, Si—Ca, Ca—Al, Al—Mn—Si, Al—Si—Ca, при действии которых формируются легкоплавкие, способные к укрупнению и всплыванию включения, обеспечивают в два раза большую чистоту стали по неметаллическим включениям.

Легкоплавкие, хорошо удаляющиеся из металла включения образуются в случае использования силикомарганца с отношением в нем марганца к кремнию от 5

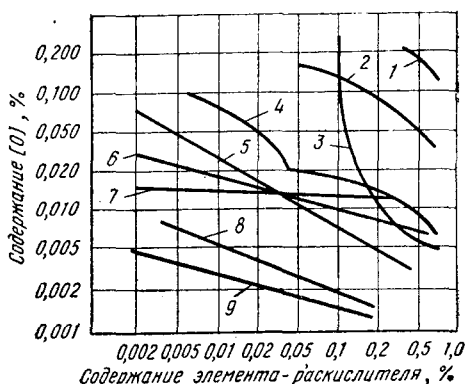


Рис. 134. Раскислительная способность элементов при совместном их действии:

1 — Cr; 2 — Mn; 3 — C; 4 — Si;  
 5 — Al; 6 — Si+0,5% Mn;  
 7 — Si+0,25% Mn; 8 — Al+  
 +0,5% Mn; 9 — Al+0,66%  
 Mn+0,27 Si

до 7. При таком сочетании компонентов в ферросплаве продукты раскисления, как ненасыщенные кремнеземом, будут жидкими. Формующийся в результате раскисления окисел никогда не содержит много кремнезема, так как он обильно флюсуется закисью марганца. Поэтому образование силикатных окислов в жидком состоянии обязательно имеет место.

Кроме того, при совместном использовании нескольких раскислителей усиливается раскислительная способность каждого из них. Так, было обнаружено, что марганец заметно повышает раскислительную способность кремния. Присутствие марганца усиливало раскисляющее действие и алюминия. Механизм усиления действия сильных раскислителей в присутствии слабого полностью не выяснен.

На рис. 134 показано повышение раскислительной способности элементов при одновременном присутствии в сплаве даже слабого третьего раскислителя. Даже раскислительная способность алюминия заметно усиливается в присутствии другого раскислителя.

Следовательно, совместное раскисление кремнием и марганцем имеет преимущество перед отдельным их использованием как для получения продуктов раскисления в жидком виде, так и для усиления их раскислительной способности. При этом предпочтительно пользоваться комплексным ферросплавом — силикомарганцем, а не

одновременно раскислять и кремнием и марганцем в виде отдельных ферросплавов. Раздельное введение в ванну ферросплавов кремния и марганца, хотя бы и одновременно, приводит к частичному образованию в локальных участках ванны высококремнистых продуктов раскисления в форме твердого кремнезема или закиси марганца. Последующее взаимодействие кремнезема с закисью марганца и закисью железа хотя и происходит, но весьма медленно; в результате сталь получается загрязненной мелкими кристалликами кремнезема.

При последовательном раскислении стали сначала марганцем, потом кремнием, или наоборот, второй раскислитель реагирует с растворенным кислородом в стали в присутствии уже сформировавшихся продуктов раскисления в результате действия первого раскислителя. Эти продукты весьма тугоплавки, малоактивны и, следовательно, не могут с большой скоростью влиять на изменение состава шлаковой фазы в реакционной зоне.

При использовании комплексных раскислителей продукты раскисления обычно жидкие, что способствует коалесценции, укрупнению и сравнительно быстрому их удалению из металла в шлак.

Для успешного протекания процессов коалесценции и коагуляции неметаллических включений необходимо предварительное освобождение объединяющихся частиц от жидкого металла. Поэтому при укрупнении включений затрачивается работа на преодоление прилипания включений к металлу (работа адгезии). Известно, что работа адгезии уменьшается при увеличении межфазного натяжения на границе жидкий металл — включение. Следовательно, при увеличении межфазного натяжения между жидким металлом и включениями условия для их укрупнения вследствие коалесценции улучшаются.

Мы рассмотрели условия совместного раскисления стали двумя или тремя раскислителями и установили, что если продукты раскисления находятся в одной фазе и происходит частичное или полное офлюсование, то активность каждого из образовавшихся окислов уменьшается. В результате усиливается раскислительная способность того элемента, окисел которого офлюсовался. Правилom в этом случае должно служить следующее: если продукты раскисления входят в состав жидкой окисной фазы, например  $(MnO)_n \cdot (SiO_2)_n$ , то раскислительная способность каждого раскислителя больше, чем в случае,

когда продуктами раскисления являются твердые фазы чистых окислов, например  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MnO}$ .

Теперь рассмотрим случай одновременного раскисления стали двумя раскислителями, но при условии, что продукты раскисления находятся в разных фазах, например от одного раскислителя продукт раскисления находится в газообразной фазе, а от другого — в конденсированной, неактивной фазе в виде шлаковой частицы. В таких случаях содержание остаточного кислорода в жидкой стали определяется раскислительной способностью наиболее сильного из двух взятых для примера раскислителей.

Рассмотрим случай одновременного раскисления кремнием и углеродом. Допустим, что в ванне после введения раскислителей имеется 0,2% С и 0,1% Si. В этом случае, как это видно по рис. 132, при 1600° С в равновесии с углеродом может находиться 0,015%  $\text{O}_2$ , а с кремнием 0,020%  $\text{O}_2$ . Конечно, при таком соотношении равновесных условий углерод будет являться раскислителем и продуктом реакции будет СО. На долю кремния придется лишь очень незначительное число атомов растворенного кислорода в зоне около кусков ферросилиция, где концентрация кремния во время растворения большая, но в общем кремний при таких условиях не может принимать участия в раскислении. Следовательно, при приведенных выше условиях одновременного раскисления стали двумя раскислителями не происходит повышения раскислительной способности ни одного из них.

Если изменить соотношение концентраций и довести содержание кремния до 0,3%, то в равновесии с кремнием может остаться лишь 0,01% кислорода, что превышает раскислительную способность углерода. В этом случае раскислителем будет являться кремний; окись углерода образовываться не будет, так как углерод не может принимать участия в процессе раскисления (кремний забирает весь растворенный кислород).

Наконец, когда содержание кремния доводят до 0,2%, раскислительная способность и углерода и кремния одинакова. Они оба могут принимать участие в раскислении, однако конечное содержание кислорода в стали будет равняться раскислительной способности каждого из них, так как, когда продукты раскисления находятся в разных фазах, такие раскислители не усиливают раскислительной способности каждого из них.

В последние годы стараются проводить раскисление не в сталеплавильном агрегате, а в ковше. Такой метод, с одной стороны, позволяет увеличить производительность агрегата, а с другой существующие мощные потоки жидкого металла в ковше во время его заполнения,

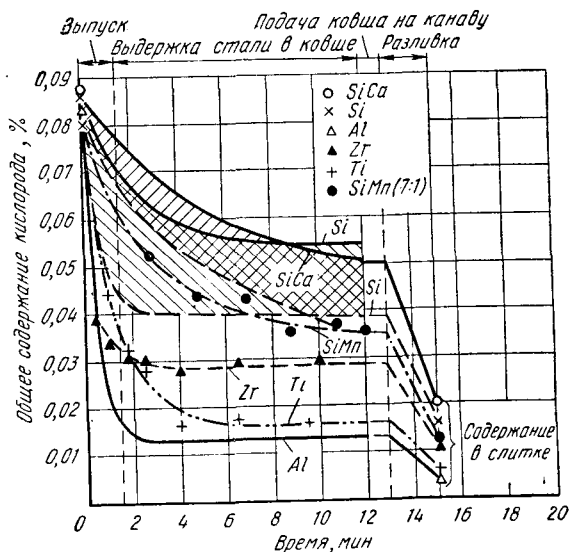


Рис. 135. Изменение содержания общего кислорода в металле во время выпуска из агрегата, выдержки в ковше и разливки

т. е. тогда, когда в него добавляют ферросплавы и легирующие элементы, переносят образующиеся продукты раскисления из металла в шлаковую фазу.

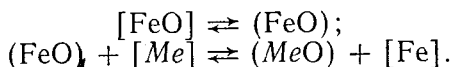
На рис. 135, полученном в результате проведенных исследований, видно, что именно во время выпуска металла из сталеплавильного агрегата в ковш и во время разливки стали содержание общего кислорода (растворенного в металле + оксидные включения) в ней резко уменьшается. При выдержке металла в ковше незначительно снижается общее содержание кислорода, в том числе и в виде тугоплавких включений  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ .

Прежде чем применять для раскисления большое количество алюминия, который, как известно, формирует в металле мельчайшие остроугольной формы твердые тугоплавкие включения, необходимо провести более углубленные исследования в лабораторных и промышлен-

ных условиях. Следует помнить, что при малой добавке алюминия в металле формируются частицы  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , а при большой добавке алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### *Диффузионное раскисление*

Диффузионное раскисление, основанное на законе распределения закиси железа между металлом и шлаком, сводится к раскислению шлака. Уменьшение концентрации  $\text{FeO}$  в шлаке вызывает диффузию кислорода из металла в шлак до равновесного распределения между обеими фазами при данной температуре:



При раскислении  $\text{FeO}$  шлака алюминием, кремнием и углеродом неизбежно восстанавливается фосфор из шлака в металл. Поэтому предварительно шлак должен быть удален из печи в возможно полной степени и заменен новым из извести, плавикового шпата и боксита.

Практически восстановление окислов железа в шлаке осуществляется путем введения в несколько приемов на поверхность шлака в печь порошкообразных раскислительных смесей. Желательно при этом поддерживать возможно менее окислительную газовую атмосферу в печи во избежание большого угара элементов раскислительной смеси.

Существенным преимуществом диффузионного раскисления является достигаемая при этом методе чистота металла по неметаллическим включениям. Приведем несколько примеров диффузионного раскисления.

*Раскисление боркальком.* Введение в шлак смеси порошкообразного алюминия и обожженной извести (60—65%  $\text{Al}$  и 40—35%  $\text{CaO}$ ) в количестве 3% от массы металла требует соблюдения ряда предосторожностей.

К моменту раскисления боркальком шлак не должен быть сильно окислительным, но и не чрезмерно основным (свыше 3,0) во избежание «вторичного окисления» металла в результате разложения ферритов кальция, характерных для такого типа шлака.

Обрабатывать шлак — спускать дефосфорирующий и наводить новый — необходимо в конце фришевания, постепенно вводя раскислительную смесь из ферросилиция, молотого кокса и извести, и только окончательное раскисление следует проводить при помощи боркалька. При

введении в шлак раскислительных смесей в рабочем пространстве печи создают повышенное положительное давление (прикрыванием шибером) и коптящее пламя или в ванну после спуска шлака последовательно вводят смеси трех типов — шлакообразующую, восстановительную и раскислительную. Состав смесей, %, и количественное соотношение компонентов приведены ниже:

Смесь I (шлакообразующая)

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| Известь . . . . .           | 86,0  |
| Формовочная земля . . . . . | 14,0  |
|                             | <hr/> |
|                             | 100,0 |

Смесь II (Восстановительная предварительно AMS — 0,27% от массы металла)

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| CaO . . . . .               | 48,5  |
| Ca . . . . .                | 16,1  |
| Кокс . . . . .              | 16,1  |
| Древесный уголь . . . . .   | 16,1  |
| Формовочная земля . . . . . | 3,2   |
|                             | <hr/> |
|                             | 100,0 |

Смесь III (раскислительная)

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| 75%-ный ферросилиций . . . . . | 66,6  |
| Древесный уголь . . . . .      | 33,4  |
|                                | <hr/> |
|                                | 100,0 |
| 90%-ный ферросилиций . . . . . | 66,6  |
| Древесный уголь . . . . .      | 33,4  |
|                                | <hr/> |
|                                | 100,0 |

В смесях II и III древесный уголь заменяют иногда коксом, а к смеси II добавляют молотый шамот. В результате такого раскисления содержание в шлаке FeO и MnO снижается соответственно с 9,07 до 1,59 и с 5,90 до 1,69%. Шлак окрашивается в серый цвет.

Следует упомянуть о другом виде диффузионного раскисления. Сначала в металл вводят 0,5% Si для предварительного раскисления, а затем добавляют в шлак карбид кальция CaC<sub>2</sub> и алюминий. Этот метод может быть отнесен к комбинированному, совмещающему осаждающее и диффузионное раскисление.

Вследствие значительной потери времени на диффузионное раскисление, понижения производительности печи, а также высокой стоимости расходуемых раскислителей его следует применять только при производстве высококачественных легированных сталей, так как при этом из шлака восстанавливаются хром и марганец.



## Раскисление синтетическими шлаками

Максимально возможно увеличивают контактную поверхность между металлом и шлаком путем сливания металла с большой высоты (до 6 м) и с большой скоростью в ковш с залитым в него синтетическим шлаком.

Медленно протекающий в обычных условиях переход закиси железа из металла в шлак  $[\text{FeO}] \rightarrow (\text{FeO})$ , используемый при диффузионном раскислении, при интенсивном смещении жидкого металла и шлака протекает с большими скоростями.

При этом способе не только экстрагируется закись железа шлаком из металла. В ковше могут восстанавливаться элементы из окислов эмульгированного шлака, так как при быстром выпуске металла на шлак в ковше во много раз увеличивается поверхность контакта металла с эмульгированным шлаком, достигая  $100 \text{ м}^2/\text{м}^3$  металла.

Оба метода — диффузионный и обработка синтетическими шлаками — идентичны по физико-химическому принципу, но значительно различаются по практическому осуществлению. Первый сопряжен с длительной обработкой шлака в печи, тогда как второй протекает с большой скоростью в результате интенсивного эмульгирования шлака в металл в ковше.

Для раскисления стали также применяют основные шлаки, полученные в электропечи, с очень низким содержанием суммы  $(\text{FeO} + \text{MnO})$ : 65% CaO; 13% SiO<sub>2</sub>; 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 15% CaF<sub>2</sub>, 4% MgO; 1% FeO; 0,20% MnO; 0,10% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и до 1% CaC<sub>2</sub>.

Такой шлак не только раскисляет металл, но и обессеривает. При обработке таким высокоосновным шлаком стали, выплавленной кислым процессом, резко снижается загрязнение этой стали характерной мелкодисперсной кремнеземистой мутью, а при обработке спокойной основной стали уменьшается общее содержание в ней включений.

При обработке шлаком определенного состава мартеновский металл по свойствам не уступает электростали. Применяя этот метод, можно влиять на количество и минералогический состав остаточных в стали неметаллических включений.

Опыты показывают, например, что обработка основного металла кислыми шлаками приближает его по свойствам к металлу, выплавленному кислым процессом,

сглаживая различие механических свойств в продольном и поперечном направлении ковального или катаного металла (анизотропность). Наоборот, обработка кислой стали шлаком основного типа уменьшает склонность ее к образованию трещин при резком подъеме температуры в процессе нагрева для горячей механической обработки.

Считают, что для быстрого смещения металлического и шлакового расплавов ковш-смеситель в дальнейшем должен быть заменен более совершенным устройством: вращающимся вокруг вертикальной оси ковшом, ковшом с перемешиванием металла в нем переменными токами, вращающимся с большой скоростью трубожелобом, в котором металл перемешивается с жидким шлаком или твердым порошком.

### *Смешанный метод раскисления*

В производственной практике было осуществлено раскисление по новому методу, совмещающему диффузионное раскисление и обработку шлаками при выплавке стали в мартеновской печи качающегося типа.

Через широко разделанное выпускное отверстие металл выпускали одновременно со шлаком, раскисленным в печи. Энергичное перемешивание шлака с металлом в струе и в ковше давало возможность дополнительно очистить металл от серы и шлаковых включений.

Выше было отмечено успешное освоение сотрудниками ЦНИИЧМ и работниками ряда металлургических предприятий метода обработки мартеновской, конвертерной стали и электростали высокоглиноземистыми известковыми жидкими шлаками, содержащими 52—53% CaO; 44—45% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,0—1,2% SiO<sub>2</sub>, для десульфурации и снижения содержания неметаллических включений. Независимо от типа стали и начальной концентрации серы в ней (0,04—0,15%) после обработки шлаками содержание серы составляет около 0,006% в высокоуглеродистой и до 0,012% в низкоуглеродистой стали при одновременном снижении в них содержания неметаллических включений и кислорода. Этот способ получил распространение при плавке в основном стали ответственных марок.

### *Раскисление и дегазация металла в вакууме*

В настоящее время внепечную обработку жидкого металла вакуумом осуществляют на установках порционного, циркуляционного и ковшевого вакуумирования. Способ этот основан на том, что в вакууме раскисли-

тельная способность углерода, растворенного в жидком металле, во много раз увеличивается, так как продукт реакции раскисления  $C + O \rightarrow CO$  все время отсасывается из вакуумной камеры, что обеспечивает интенсивное течение реакции вправо. Даже при остаточном разрежении в камере 1 мм рт. ст. раскислительная способность углерода превосходит раскислительную способность алюминия (см. рис. 132).

Металл ответственного назначения, в котором должно быть минимальное количество остаточного водорода и кислорода, а также неметаллических включений в виде оксидов, подвергают вакуумированию до присадки в него сильных раскислителей, например кремния, с тем, чтобы под вакуумом смогли эффективно протекать реакции самораскисления растворенных в жидком металле углерода и кислорода. Вакуумирование осуществляют в течение 8—10 мин. За это время концентрация растворенного кислорода значительно снижается. После этого из бункеров, установленных на вакуумных камерах и снабженных вакуумными затворами, сбрасывают в металл ферросплавы и легирующие (FeSi, FeCr, Al и др.) для окончательной доводки стали до заданного состава и продолжают вакуумировать металл еще 2—4 мин с целью удаления газов, внесенных в металл ферросплавами, а также для лучшего их перемешивания в расплаве.

При этом способе раскисления уменьшается расход раскислителей и легирующих, так как основную роль раскислителя выполняет растворенный в металле углерод. После вакуумирования жидкий металл разливают в изложницы или на установках непрерывной разливки стали с защитой струи металла аргоном.

## 2. Легирование стали специальными элементами

Одновременно с раскислением стали осуществляют доведение ее состава до заданного. Сталь называют легированной, если содержание элементов в ней более установленного для обычной углеродистой стали. Например, если кремния в стали будет более 0,6% или марганца более 0,8%, то такую сталь уже относят к легированной, так как в обычной углеродистой стали кремния содержится 0,17—0,37%, а марганца не более 0,7%.

В металлургии стали применяют различные легирующие элементы, присутствие которых в составе стали придает ей особые механические и служебные свойства. Легирующими элементами могут служить металлы (Mn, Ni, Co, Cu и др.), металлоиды (C, S, P, N), они могут обладать различной степенью растворимости и могут быть элементами, практически не растворимыми в железе (Pb, Ag, Bi).

По числу компонентов легированные стали разделяют на группы:

1. Простые легированные (тройные) — это значит, что, кроме железа и углерода, в стали содержится один легирующий элемент. Сталь называют по этому легирующему элементу, например хромистая или никелевая сталь.

2. Легированные (четверные) — это значит, что, кроме железа и углерода, в стали содержатся два легирующих элемента (хромоникелевая или хромомолибденовая сталь).

3. Сложнолегированные — в стали содержатся более двух легирующих элементов. Например, в быстрорежущую сталь одновременно вводят несколько легирующих элементов.

Таким образом, легированная сталь представляет собой железоуглеродистый сплав, свойства которого изменяют добавкой легирующих элементов.

Подбором химического состава можно придать стали любые свойства. Можно в широких пределах изменять прочность и вязкость, придавать стали нержавеющие свойства, окалиностойкость, износостойкость, существенно влиять на ее магнитные свойства. Неблагоприятное влияние одного легирующего элемента можно отчасти устранить введением в сталь другого элемента.

К менее дефицитным и более дешевым легирующим элементам относятся кремний, марганец и хром; к более дорогим — ванадий, вольфрам, кобальт, молибден и др. Следует стремиться придавать стали желаемые свойства комбинированием ее состава из более дешевых элементов и определенной термической обработкой.

Для удобства классификации легированной стали в основу обозначения марок положена буквенно-цифровая система. Легирующие элементы обозначают буквами русского алфавита (табл. 51). Цифры с левой стороны букв обозначают среднее содержание углерода: если одна цифра — в десятых долях процента, если две цифры — в сотых долях процента. Цифры справа после букв показывают примерное содержание легирующих элементов в целых процентах. Если содержание легирующего элемента меньше 1,5%, то цифру после буквы не ставят.

ТАБЛИЦА 51

Обозначение элементов в легированной стали

| Название | Химический символ | Обозначение | Название | Химический символ | Обозначение |
|----------|-------------------|-------------|----------|-------------------|-------------|
| Марганец | Mn                | Г           | Кобальт  | Co                | К           |
| Кремний  | Si                | С           | Алюминий | Al                | Ю           |
| Хром     | Cr                | Х           | Медь     | Cu                | Д           |
| Никель   | Ni                | Н           | Бор      | B                 | Р           |
| Вольфрам | W                 | В           | Ниобий   | Nb                | Б           |
| Ванадий  | V                 | Ф           | Цирконий | Zr                | Ц           |
| Титан    | Ti                | Т           | Фосфор   | P                 | П           |
| Молибден | Mo                | М           | Азот     | N                 | А           |

Например, сталь, содержащую 0,55—0,65% С и 1,8—2,0% Si, обозначают 60С2; сталь состава 0,35—0,45% С и 0,8—1,1% Cr — 40Х; сталь 0,60—0,75% С и 3,2—3,8% Cr обозначают 7Х3 и т. д.

Высококачественные стали, более чистые по содержанию серы и фосфора, в конце обозначения марки отмечают буквой А. Например, сталь 12Х2Н4А обозначает высококачественную сталь, содержащую 0,12% С, около 2% Cr и около 4% Ni.

Некоторые стали обозначают условно буквами, характеризующими группу или тип стали, с добавлением цифры (или буквы и цифры), указывающей на примерное содержание углерода или легирующего элемента. Приняты следующие условные буквенные обозначения: У — углеродистая инструментальная сталь, например У7 (0,65—0,74% С); А — автоматная сталь А20 (0,15—0,25% С); Р — быстро-режущая сталь Р18 (17,5—19,0% W); Ш — шарикоподшипниковая сталь ШХ15 (1,3—1,6% Cr); Е — магнитная сталь ЕХ3 (2,8—3,6% Cr); Э — электротехническая сталь, например Э11 (0,8—1,8% Si). Мартеновскую сталь отмечают буквой М, бессемеровскую — Б, томасовскую — Т, кислородно-конвертерную — буквой К.

Выплавка легированной стали отличается от выплавки обычной углеродистой качественной стали только добавлением легирующих элементов (чаще всего в виде ферросплавов), среди которых преимущественно употребляют марганец, кремний, хром, никель, молибден и вольфрам.

### *Модифицирование и микролегирование стали*

Слитки после обычной разливки стали, как правило, имеют крупнозернистое строение с ярко выраженной кристаллической неоднородностью по сечению. Для измельчения структуры литого металла применяют модификаторы.

Добавку в металл во время выпуска из сталеплавильного агрегата или в изложницы во время их наполнения небольшого количества элементов для измельчения зерна литого металла называют модифицированием стали. Если такие добавки, кроме того, изменяют структуру и фазовый состав стали, что этот процесс называют ее микролегированием.

Модифицирующие добавки влияют различно. Они или их окислы должны оставаться в твердом состоянии к моменту начала кристаллизации стали, так как лишь в этом случае эти добавки могут быть зародышами зернообразования.

На основании опытов установлено, что модифицирование существенно улучшает структуру металла, углубляет его прокаливаемость, повышает твердость и пластичность. Например, модифицирование конструкционной стали теллуrom способствует получению мелкозернистой структуры в поковках и уменьшает склонность ее к перегреву. У высокомарганцевистой стали типа Г13Л, модифицированной титаном, обнаруживают повышенную пластичность и износостойкость.

Наиболее перспективными модификаторами, выполняющими одновременно функции десульфураторов и дегазаторов, оказались редкоземельные металлы (РЗМ), употребляемые в виде мишметалла и ферроцерия. Комплексные лигатуры с лантаном (и другими РЗМ) более эффективны для десульфурации, чем цериевые лигатуры, но уступают последним по эффективности дегазации расплава.

Небольшие рассчитанные добавки РЗМ (0,10—0,15%) в заранее раскисленную конструкционную хромоникелевую и хромоникелемо-

либденовую сталь заметно улучшают ее структуру, пластические характеристики при минусовой температуре, понижают красноломкость и значительно улучшают пластичность при горячей обработке. Модифицирование ферроцерием стали марки 40ХЛ позволяет также улучшить ее свойства, как и при добавке РЗМ. Однако известные случаи, когда остаточное содержание в стали церия более 0,05% привело к снижению ее пластических свойств, что, как было установлено исследованием, объяснялось выделением на границах зерен сложных церневых соединений.

Действие РЗМ сводится к связыванию вредных примесей (кислорода, серы, водорода, мышьяка) в прочные тугоплавкие соединения (сульфиды, оксиды, интерметаллиды), в результате чего значительно уменьшается их вредное влияние на качество стали, особенно ее пластические характеристики. Часть сформированных РЗМ соединений удалается в шлак, а оставшиеся, являясь центрами — затравками, способствуют измельчению первичной кристаллической структуры.

Однако способность РЗМ формировать сульфиды приводит иногда к образованию в слитке характерных сульфидных групповых скоплений в виде пятна сернистых образований. Установлено также, что иногда формируются и оксидные включения неблагоприятной формы. В одних случаях для определенных марок стали применение РЗМ в качестве модификаторов и раскислителей оказывается, безусловно, полезным, тогда как для других их применение может стать причиной ярко выраженного перераспределения оксидов и сульфидов и часто приводит к получению повышенного брака.

Известно, что растворимость бора в железе весьма ограничена, не превышает 0,005%. Бор с железом образуют прочный борид  $FeB$ . Вследствие незначительной растворимости бора в жидком железе во время кристаллизации бориды выпадают и действуют как центры кристаллизации измельчающим образом на строение стали, подобно нитридам и карбидам. Порядок введения бора в металл имеет важное значение. До его присадки следует предварительно обеспечить перевод растворенных в металле кислорода, азота и серы в прочные соединения, иначе бор, обладая высокой раскислительной способностью, будет окисляться до  $B_2O_3$ ,  $B_4O_5$ ,  $B_2O_2$ ,  $B_4O_3$  и как нитридообразующий элемент даст нитрид  $BN$ , а также как элемент, склонный к образованию сульфидов, образует  $B_4S$  и  $B_2S_3$ .

### *Практика раскисления и легирования стали*

Почти все раскисляющие и легирующие элементы вводятся в виде ферросплавов и лишь немногие — в относительно чистом виде. Основное требование к ферросплавам — достаточно высокая концентрация легирующего элемента и минимальное содержание углерода, фос-

фора и серы, а также загрязнение их шлаками ферросплавного процесса. Стремление снизить угар ферросплавов привело к предварительному раскислению металлической ванны, которое одновременно способствует уменьшению загрязненности готовой стали неметаллическими включениями.

Предварительное раскисление применяют только при производстве спокойной стали. Его осуществляют следующим образом. При достижении среднего значения содержания углерода в ванну добавляют ферромарганец из расчета нижнего предела содержания марганца в готовой стали, а спустя 8—10 мин — нагретый до 600—700° С доменный ферросилиций (12% Si) из расчета введения в ванну 0,10—0,17% Si. Такая или обратная последовательность введения ферросплавов принята для создания лучших условий укрупнения и удаления неметаллических включений в форме силикатов.

При применении силикомарганца в печь вводят такое его количество, которое не вызывает превышения допустимого верхнего предела по содержанию марганца. Минут через десять, не доводя ванну до кипения, приступают к окончательному раскислению и легированию. Существующую последнее время тенденцию вводить феррохром в ванну во время кипения поддерживает ряд металлургов. Феррохром следует вводить в ванну в нагретом докрасна состоянии. Для лучшего разложения карбидов хрома ванну с загруженным в нее феррохромом выдерживают от 15 до 30 мин и перемешивают неоднократно шомполами.

Последняя стадия раскисления спокойной стали заключается в добавочном введении раскислителей на струю или в ковш.

На практике нередко вводят предварительно нагретые раскислители полностью в ванну печи, но чаще осуществляют смешанное раскисление — частично в печи, частично в ковше (на желобе). В последнее время раскисление углеродистой и даже хромистой стали осуществляют полностью одновременно с легированием в ковше, зачастую используя экзотермические ферросплавы. При этом снижается угар ферросплавов. Легкие сплавы вводят в струю вытекающего из печи металла, закидывают в ковш под струю в мелкораздробленном виде или загружают в виде порошка в бумажных пакетах (во избежание потерь на распыление).

В струю металла закидывают расчетное количество металлического алюминия и науглероживающие материалы в пакетах — мелкодробленые графит, антрацит, древесный уголь.

Значительно облегчается легирование стали элементами, устойчивыми против окисления (Ni, Mo). Их полностью используют из соответствующих легированных отходов и часто вводят в завалку: никель в металлическом виде, молибден в виде ферросплава или молибдата кальция. При использовании легированных отходов определяют содержание этих элементов в ванне по расплавлению и тут же добавляют недостающее их количество. Наоборот, сплавы с элементами, сильно склонными к окислению (V, Ti), обычно загружают в ковш и притом после добавок в него 45- или 75%-ного ферросилиция и алюминия.

Практика предварительного раскисления характеризуется разнообразием применяемых методов, несмотря на то, что основные положения технологии плавки регламентированы типовыми инструкциями. Сталь некоторых марок выпускают из печи без предварительного раскисления, в результате чего уменьшается угар кремния от 20—37% до 5—16% для сталей марок Д, Ст. 4. 40X и др. и плавка сокращается на 15—20 мин.

Однако на ряде заводов при производстве спокойной углеродистой и легированной стали в большинстве случаев применяют предварительное раскисление металла в печи марганцем и кремнием. Ряд исследователей считают, что только введением в металл кремния в период предварительного раскисления можно снизить угар легирующих элементов и точнее отрегулировать состав стали по содержанию в ней углерода. Это, конечно, особенно важно при узких заданных пределах содержания его в стали той или иной марки. Недостатком же этого способа являются небольшой перерасход ферросплавов, некоторое возможное, но едва фиксируемое повышение содержания водорода в металле и увеличение продолжительности плавки на 5—15 мин.

При необходимости добавлять в ковш большие количества ферросплавов для раскисления и легирования стали во избежание подстуживания металла пользуются экзотермическими ферросплавами в виде брикетов, а иногда их упаковывают в жестяные банки. В качестве окислителя в брикетах входит натриевая селитра



$\text{NaNO}_3$ , бертолетова соль  $\text{KClO}_3$  или перекись марганца. Последние два окислителя выбираются в том случае, когда нужно возможно полнее уберечь металл от растворения азота. В качестве горючего в состав экзотермических ферросплавов вводят алюминий, углерод, кремний или силикокальций.

Обычно экзотермические ферросплавы в виде брикетов загружают в сталеразливочный ковш до выпуска плавки из печи. Усвояемость, например, хрома и марганца из брикетов, содержащих хром и марганец, достигает 90—95%. Установлено хорошее равномерное распределение хрома и марганца в объеме металла при содержании их в стали до 1,6% при условии использования брикетов с термичностью более 420 ккал/кг.

В результате применения экзотермических ферросплавов для раскисления и легирования стали в ковше сокращается время плавки и соответственно увеличивается производительность печи, уменьшается угар ферросплавов и экономится топливо. Имеется опыт применения офлюсованных экзотермических ферросплавов для раскисления, легирования и десульфурации стали в ковше. В состав брикетов входили необходимые ферросплавы, горючий элемент, окислитель и флюсы. Образующийся из флюсов, продуктов экзотермических реакций и продуктов раскисления шлак в количестве 2,5—3,0% содержал примерно 50—55% фтористого кальция, 30—35% глинозема, 7—9% окислов натрия, 8—10% кремнезема. Температура плавления шлака колебалась от 1220 до 1300°С. Установлено, что такой шлак обеспечивает офлюсовывание продуктов раскисления на раннем этапе их формирования, а достаточный запас флюсующих в брикетах позволяет в благоприятный момент при низкой концентрации кислорода в стали в зоне реакции после раскисления осуществлять дополнительную десульфурацию стали в ковше.

В результате использования предложенного варианта раскисления и легирования в ковше стали марок 20X—40X достигают значительного снижения угара раскислителей: 3,4% Cr, 12,3% Mn, 15,0% Si (всего, в печи из доменного ферросилиция и в ковше из брикетов). Дополнительная десульфация в ковше достигла 36—42% даже при неизбежном попадании в ковш определенного количества печного окисленного шлака. Повышается не только десульфурация, но и улучшается очистка ста-

ли от неметаллических включений, что приводит к повышению ее свойств.

Заслуживает особого внимания нашедший применение способ изготовления кипящей стали, содержащей 0,15—0,22% С, путем науглероживания антрацитом или коксом в ковше металла, обезуглероженного в печи до 0,08—0,10% С. Изготовленная так сталь более продолжительно и энергично кипит в изложнице.

Расход алюминия определяется содержанием кислорода в стали, что связано с окисленностью конечного шлака в печи и содержанием углерода в ванне, а также с необходимостью получить в стали аустенитное зерно определенной величины.

Кипящую сталь в большинстве случаев раскисляют ферромарганцем в ковше. Но в этом случае всегда необходимо иметь в виду, что содержание кремния в ферромарганце не должно быть более 1%; иначе кипение металла в изложницах будет вялым, а качество слитков и готового профиля — пониженным.

#### *Расчет ферросплавов для раскисления стали*

Угар ферросплавов всегда больше при введении их в ванну, чем в струю металла или в ковш при выпуске плавки. Коэффициенты угара вводимых элементов подбирают из практики.

Количество необходимых добавок можно рассчитать по формуле

$$x = \frac{Q \cdot \mathcal{E} \cdot 100}{U \cdot P} \text{ т,}$$

где  $Q$  — емкость печи, т;

$\mathcal{E}$  — элемент, вводимый в печь, определенный по разности заданного содержания и остаточного в ванне, %;

$U$  — усвояемость (100% минус угар, %);

$P$  — количество легирующего элемента в ферросплаве, %.

**Пример 1.** Требуется получить сталь с содержанием хрома 0,80—1,10%. В феррохроме содержится 65% Cr. Количество остаточного хрома в ванне составляет 0,10%. Садка печи 100 т.

Среднее заданное содержание хрома  $(0,80 + 1,10) : 2 = 0,95$ .

Учитывая остаточный хром в ванне, мы должны ввести хрома  $0,95 - 0,10 = 0,85\%$ .

При угаре хрома 30% определим расход феррохрома

$$x = \frac{100 \cdot 0,85 \cdot 100}{70 \cdot 65} = 1,87 \text{ т.}$$

**Пример 2.** Требуется получить кипящую сталь с содержанием марганца 0,40—0,50%. В ферромарганце содержится 70% Mn. Раскисление осуществляют в печи. Количество металла в ванне 190 т. Содержание марганца в ванне перед раскислением 0,15%. Предполагаемый угар марганца в печи составляет 35%.

Среднее заданное содержание марганца в готовой стали  $(0,4 + 0,5) : 2 = 0,45\%$ . Необходимо ввести марганца  $0,45 - 0,15 = 0,30\%$ .

При предполагаемом угаре марганца в печи и содержании марганца в ферромарганце необходимо добавить ферромарганца в ванну

$$x = \frac{190 \cdot 0,3 \cdot 100}{65 \cdot 70} = 1,253 \text{ т.}$$

Пример 3. Требуется получить кипящую сталь с содержанием марганца 0,40—0,50%. В ферромарганце содержится 70% Mn. Раскисление осуществляют в ковше. Количество металла в ванне 200 т. Содержание марганца в ванне перед раскислением составляет 0,15%. Предполагаемый угар марганца в ковше равен 25%.

Среднее заданное содержание марганца в готовой стали (0,4—0,5) : 2 = 0,45%. Необходимо добавить марганца 0,45—0,15 = 0,30%.

ТАБЛИЦА 52

Рекомендуемые условия ввода ферросплавов в металл

| Ферросплавы и легирующие добавки | Угар, % | Время ввода в ванну или в ковш              | Величина кусков ферросплава в поперечнике, мм |
|----------------------------------|---------|---|---|
| Никель                           | —       | В завалку или после расплавления ванны      | От дробы до чушки массой 10—12 кг             |
| Ферромolibден                    | —       | В ванну в начале кипения                    | 70—80   |
| Ферровольфрам                    | 30—40   | В ванну за 1,5 ч до выпуска                 | 70—80   |
| Феррованадий                     | 20—30   | В ковш                                      | 70—80   |
| Феррофосфор                      | 25—30   | » »   | 70—80   |
| Феррохром                        | 15—30   | В ванну после предварительного раскисления  | 80—100  |
| Ферромарганец                    | 20—30   | В ванну за 5—15 минут до выпуска или в ковш | 80—100  |
| Ферросилиций доменный            |         | В ванну                                     | Чушки   |
| Ферросилиций богатый             | 15—25   | В ковш                                      | Кусочки 15—20 мм в бумажных пакетах           |
| Ферротитан                       | 40—50   | » »   | 80—100  |
| Сера                             | 25—30   | » »   | 70—80   |

Примечание. Приведенные цифры угара являются ориентировочными и даны только для легирующих ферросплавов, которые вводят в металл после предварительного раскисления. При раскислении кипящей стали ферромарганцем в печи угар его достигает 40—50%.

При предполагаемом угаре марганца в ковше и содержании марганца в ферромарганце необходимо добавить ферромарганца в ковш

$$x = \frac{200 \cdot 0,3 \cdot 100}{75 \cdot 70} = 1,146 \text{ т.}$$

Пример 4. Количество жидкого металла в ванне 300 т. Надо подсчитать, сколько требуется добавить в ванну доменного ферросилиция, содержащего 12% кремния, для предварительного раскисления. Обычно вводят в ванну для этой цели 0,15% кремния (без учета его угара)

$$x = \frac{300 \cdot 0,15}{12} = 3,75 \text{ т.}$$

Пример 5. Количество жидкого металла в ванне 300 т. В готовой стали требуется получить 0,20—0,35% кремния. Сколько следует добавить в ковш 45%-ного FeSi во время схода металла по желобу, если в ферросилиции содержится 44% кремния и угар составляет 35%. Добавляем кремния для получения среднего содержания в марке стали  $(0,20 + 0,35) : 2 = 0,28\%$ . Необходимо добавить 45%-ного ферросилиция с учетом угара

$$x = \frac{300 \cdot 0,28 \cdot 100}{65 \cdot 44} = 2,95 \text{ т.}$$

Пример 6. Содержание фосфора в последней пробе перед раскислением ванны, вмещающей 200 т металла, составляет 0,023%. Вводят в металл в ковш 1,25 т ферромарганца, в котором содержится 0,3% фосфора. Подсчитаем, сколько фосфора будет в металле в ковше.

Ферромарганец вносит фосфора  $\frac{1250 \cdot 0,3}{100} = 3,75$  кг. Это количество

повысит содержание фосфора в ванне на  $\frac{3,75}{200000} \cdot 100 \approx 0,002\%$ .

Ожидаемое содержание фосфора в металле  $0,023 + 0,002 = 0,025\%$ .

Данные практики введения ферросплавов приведены в табл. 52.

○□○

## ГЛАВА XIX

### ПРОИСХОЖДЕНИЕ ГАЗОВ В ЖИДКОЙ СТАЛИ И ИЗМЕНЕНИЕ ИХ СОДЕРЖАНИЯ ВО ВРЕМЯ ПЛАВКИ И РАЗЛИВКИ

Источником газов в жидком металле в конвертере и в мартеновской ванне являются стружка, стальной лом, а также ржавчина, которая представляет собой смесь окислов различной степени гидратации  $x\text{FeO} \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании и плавлении стальных отходов

ржавчина разлагается, и газы (кислород и водород) частично растворяются в жидких шлаке и металле.

Передельный чугун (твердый или жидкий) также вносит в металл около 2,5—3,0 см<sup>3</sup>/100 г металла водорода и 0,004—0,008% азота.

Различные ферросплавы, добавляемые в жидкий металл на выпуске или в ковш с целью раскисления и легирования, или синтетические смеси, добавляемые в ванну при диффузионном раскислении, также являются носителями газов (см. табл. 53). Поэтому весьма желательно прокалывать ферросплавы перед присадкой в жидкий металл.

ТАБЛИЦА 53

Содержание водорода, кислорода и азота в ферросплавах  
(по данным различных литературных источников)

| Ферросплав или металл                         | Водород,<br>см <sup>3</sup> /100 г | Кислород,<br>% | Азот, %     |
|---|------------------------------------|----------------|-------------|
| Никель, полученный по способу Монда . . . . . | 85—100                             | 0,017          | 0,003       |
| То же, после длительного хранения . . . . .   | 12—17                              | 0,023          | 0,003       |
| Ферросилиций . . . . .                        | 8—38                               | 0,019          | 0,005—0,01  |
| Силикокальций . . . . .                       | 38                                 | —              | 0,03        |
| Феррохром . . . . .                           | 6—16                               | —              | 0,012—0,043 |
| Ферромарганец . . . . .                       | 13—35                              | 0,002          | 0,02—0,05   |
| Силикомарганец . . . . .                      | 40—80                              | —              | 0,019—0,039 |
| Ферротитан . . . . .                          | 46                                 | 0,155          | 0,008       |
| Феррониобий . . . . .                         | 20                                 | 0,169          | —           |
| Ферровольфрам . . . . .                       | 12                                 | 0,208          | —           |
| Ферромolibден . . . . .                       | 6—10                               | 0,039          | 0,002       |
| Алюминий . . . . .                            | —                                  | —              | 0,001       |

Металл и шлак поглощают также газы из топлива, воздуха и продуктов сгорания, в которых содержится много азота, двуокиси углерода и водяные пары. При высокой температуре в рабочем пространстве происходит диссоциация трехатомных газов, что порождает добавочные источники водорода и кислорода. Когда жидкая ванна полностью покрыта жидким шлаком, дальнейшее поступление газов в металл зависит от защитных свойств стали. Установлено, что в шлаке растворяются газы. По некоторым исследованиям, азот в ванну через кислый шлак не проникает.

По данным различных исследований, в шлаках разных металлургических процессов обнаружено следующее количество газов, %:

Азот:

|   |              |
|---|--------------|
| в конечном шлаке основной мартеновской плавки . . . . . | 0,002—0,008  |
| в конечном шлаке кислой мартеновской плавки . . . . .   | 0,0015—0,003 |
| в конечных шлаках основной дуговой электроплавки:       |              |
| карбидных . . . . .                                     | До 0,2       |
| белых . . . . .   | 0,018—0,065  |

Водород:

|  |               |
|--|---------------|
| в конечных шлаках основной мартеновской плавки . . . . .                     | 0,0023—0,0036 |
| в конечных шлаках кислого мартеновского активного процесса . . . . .         | 0,0016—0,0025 |
| в конечных шлаках мартеновского кремне-восстановительного процесса . . . . . | 0,0018—0,0016 |
| в шлаке основной дуговой электроплавки:                                      |               |
| к концу окислительного периода . . . . .                                     | 0,0014—0,0025 |
| к концу восстановительного периода под белыми шлаками . . . . .              | 0,0045        |
| к концу восстановительного периода под карбидными шлаками . . . . .          | 0,0052        |

Содержание водорода и азота в металле при энергичном кипении ванны снижается вследствие диффузии этих газов в пузырьки окиси углерода. Чем энергичнее кипение, тем с большей скоростью будут удаляться газы из металла. Но это может быть достигнуто при условии «чистого» энергичного кипения, т. е. без присадки руды, боксита и других материалов. В противном случае влага, содержащаяся в руде и боксите, будет способствовать насыщению металла водородом. Некоторое количество азота и водорода вносится в ванну из атмосферы печи и из шлака корольками металла, выбрасываемыми из ванны во время очень интенсивного кипения, когда основной шлак скатывается с металла.

Различный характер поведения водорода в жидкой ванне в течение плавки зависит от концентрации углерода. В мягких плавках, когда к концу процесса углерод перестает быть регулятором окисленности ванны, концентрация водорода должна понизиться, так как в окисленном металле растворимость водорода уменьшается.

На рис. 136 показана связь между содержанием водорода и углерода в ванне в течение плавки в различных металлургических агрегатах и с учетом уровня перегрева металла над линией ликвидуса.

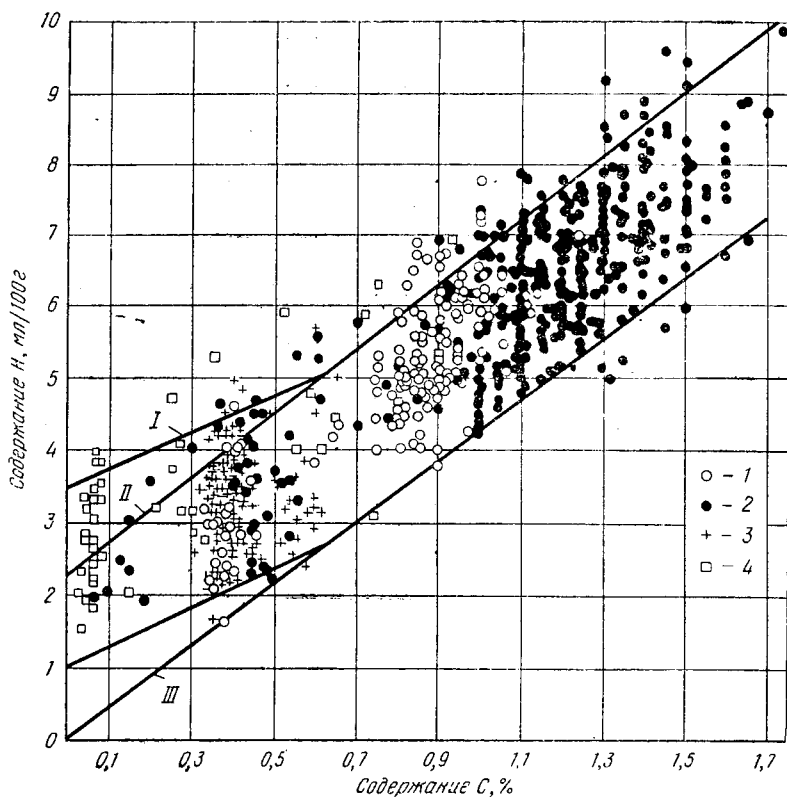


Рис. 136. Зависимость содержания водорода в ванне во время кипения от концентрации углерода в металле:

1 — основная мартеновская печь; 2 — кислая мартеновская печь по ходу плавки; 3 — то же, перед раскислением; 4 — основная электропечь; I — незначительный перегрев над линией ликвидуса; II — перегрев на  $100^{\circ}\text{C}$  выше линии ликвидуса; III — линия ликвидуса

На основании изложенного можно сформулировать основные закономерности поведения водорода по ходу плавки в основных мартеновских печах. Добавка железной руды и высокое содержание окислов железа в шлаке в начале периода доводки способствуют удалению водо-

рода из стали. Добавка извести во время чистого кипения по-разному влияет на поведение водорода в металле; при концентрации углерода в металле ниже 0,2% содержание водорода в стали не увеличивается, а в отдельных случаях уменьшается. При более высоком содержании углерода поведение газов в ванне зависит от скорости окисления углерода и свойств шлака. При добавках в шлак сухой железной руды увеличивается поток кислорода в металл, благодаря чему верхние слои металла становятся более окисленными и замедляется поглощение водорода. Это особенно четко наблюдают к концу плавки на мягкую сталь, когда концентрация кислорода в металле увеличивается. С уменьшением же содержания окислов железа в шлаке, что наблюдают на плавках со средним и высоким содержанием углерода, марганец начинает восстанавливаться и одновременно увеличивается поглощение водорода металлом. так как поток кислорода из шлака в металл уменьшается.

Кислый мартеновский шлак отличается повышенной вязкостью, хорошо смачивает металл и не скатывается с него во время кипения. Его свойства защищать металл от проникновения газов очень высокие. Это способствует получению кислой мартеновской стали с меньшим количеством газов, в частности водорода, и, следовательно, менее склонной к образованию флокенов и шиферного излома.

В основных печах при работе скрап-рудным процессом вследствие интенсивного газовыделения содержание в металле водорода к моменту полного расплавления ванны колеблется от 3,0 до 6,5 см<sup>3</sup>/100 г. При скрап-процессе к этому моменту плавки в металле содержится 3,0—8,0 см<sup>3</sup>/100 г водорода, что объясняется обилием окисленного лома в шихте, более длительным контактом печных газов с шихтой, меньшим количеством окислившегося углерода и, следовательно, меньшим количеством выделяющихся из ванны промывающих газов.

Содержание водорода в основных мартеновских шлаках колеблется от 16 до 45 см<sup>3</sup>/100 г, т. е. во много раз выше, чем в металле.

При достижении критической скорости окисления углерода в период активного кипения концентрация водорода в металле начинает понижаться. С удлинением периода чистого кипения и повышением температуры металла



увеличивается содержание в нем газов, в частности водорода. В период предварительного раскисления металла в печи интенсивность кипения уменьшается, следовательно, содержание газов в металле (в том числе и водорода) может увеличиваться.

При выпуске металла из печи, обычно сопровождающемся частичным его перемешиванием со шлаком в конце выпуска, и в результате добавления в металл раскислителей содержание и состав газов в металле претерпевает значительное изменение. При выпуске из печи и падении разорванных струй в ковш металл остывает, что способствует уменьшению растворимости газов, но, с другой стороны, контакт с кислородом воздуха приводит к повышению окисленности металла. Резкое уменьшение парциального давления водяных паров над металлом в ковше по сравнению с давлением в рабочем пространстве печи также ведет к изменению концентрации водорода в металле.

Во время разливки происходит дальнейшее изменение количества и состава газов вследствие остуживания и окисления струи. При этом способ разливки — сверху или сифоном — также оказывает влияние на изменение газосодержания. Так, при разливке сверху струя металла длительное время соприкасается с воздухом; при разливке сифоном продолжительность окисления струи воздухом уменьшается, но зато через центральной литник засасывается воздух. И то, и другое приводит к повышению общего количества газов и изменению их концентрации в стали.

Этими процессами, а также и тем, что ферросплавы вносят газы (и кислород в виде неметаллических включений), и объясняют различное содержание газов в пробах, полученных во время разливки, и в пробах металла перед выпуском плавки из печи. Содержание водорода в металле на разливке иногда на 1—2 см<sup>3</sup>/100 г меньше, чем в пробах перед выпуском, если поданный для металла разливочный ковш был хорошо ошлакован, а кислорода и азота больше.

Концентрация водорода в ковшовых пробах среднеуглеродистой спокойной и низколегированной стали составляют обычно 3—8 см<sup>3</sup>/100 г металла, а кипящей стали 3 см<sup>3</sup>/100 г металла. Концентрация азота равна 0,003—0,008%.

## Растворимость газов в стали

Газы (кислород, водород, азот) растворяются в металле. Они могут находиться в растворе в виде отдельных атомов или ионов или образовывать с некоторыми примесями металла химические соединения. При образовании химических соединений поглощается значительно больше газа, чем при образовании раствора внедрения.

Переход газа в металл и его растворение проходят следующим образом. Частицы газообразной фазы ударяются о поверхность жидкости, где происходят адсорбция и диссоциация газовых молекул на атомы. Затем атомы газа растворяются в объеме металла. Путем массопереноса выравнивается содержание растворенного газа в объеме металла, которое никогда не достигается.

Скорость растворения газа определяется скоростями диссоциации и отвода частиц растворенного газа от поверхности в глубинные объемы металла. С повышением температуры ванны скорость перехода газа в металл увеличивается, так как возрастает значение коэффициента диффузии и уменьшается вязкость металла.

Зависимость растворимости атомарного газа в металле от температуры выражается формулой Борелиуса:

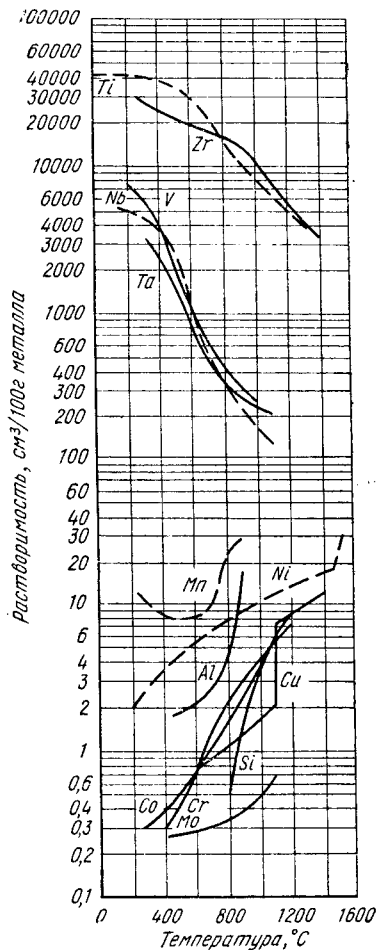


Рис. 137. Зависимость растворимости водорода в металлах от температуры

$$S = Ce^{-\frac{E_S}{2KT}},$$

- где  $S$  — растворимость газа в металле;  
 $C$  — постоянная;  
 $E_S$  — теплота образования раствора или теплота образования химического соединения газа с примесями металла;  
 $K$  — постоянная Больцмана;  
 $T$  — абсолютная температура.

Как видно из рис. 137, с повышением температуры растворимость водорода в железе, никеле, меди, алюминии, серебре и кобальте увеличивается, что свидетельствует об эндотермическом характере процесса образования растворов газа в указанных металлах. Медь, кремний, кобальт и хром обладают приблизительно одинаковой способностью растворять водород в широком интервале температур, при этом они растворяют значительно меньше водорода, чем никель, марганец, алюминий.

Уменьшение растворимости водорода с повышением температуры в таких металлах, как титан, цирконий, ванадий и др., указывает на экзотермичность процесса поглощения водорода этими металлами.

В лабораторных условиях установлено, что С, Si, Al, Cr, W в расплавленном железе уменьшают, а Mn, Ti, Zr, Nb увеличивают растворимость водорода. Выделению водорода из затвердевшего железа препятствуют содержащиеся в нем Ni и гидридообразующие элементы титан, ниобий и цирконий. Однако к концу плавки в мартеновской печи или в конвертере в ванне содержатся низкие концентрации примесей, которые не могут оказать влияния на содержание водорода, равное его количеству, растворимому в чистом железе при данной температуре.

В аустенитной стали обычно обнаруживается заметно больше водорода и все же она остается менее чувствительной к газовой пористости.

Было установлено, что растворимость газа в металле при данной температуре пропорциональна корню квадратному из парциального давления этого газа в газовой фазе.

Реакция для азота и водорода и их константы равновесия выражают следующим образом:

$$\{N_2\} \rightleftharpoons 2 \{N\}; \quad K = \frac{[N]^2}{p_{N_2}};$$

$$\{H_2\} \rightleftharpoons 2 \{H\}; \quad K = \frac{[H]^2}{p_{H_2}},$$

где  $p$  — парциальное давление данного газа в газовой фазе, находящейся в равновесии с железом.

Отсюда растворимость азота в железе

$$\% [N]_{Fe} = K \sqrt{p_{N_2}},$$

а для водорода

$$\% [H]_{Fe} = K \sqrt{p_{H_2}},$$

т. е. концентрация растворенного газа пропорциональна корню квадратному из парциального давления этого газа.

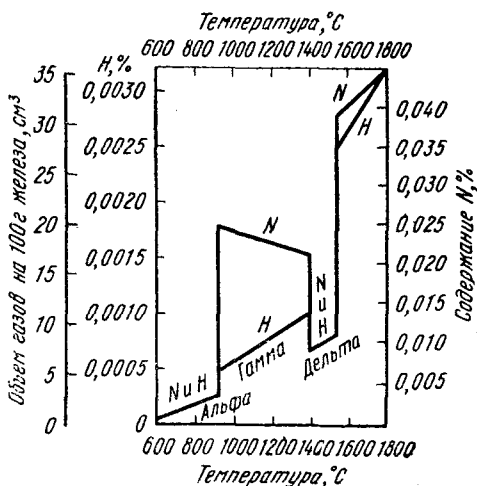
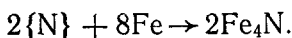


Рис. 138. Растворимость водорода и азота в железе в зависимости от температуры при давлении 1 ат

Азот с железом формируют два химических соединения  $Fe_4N$  и  $Fe_2N$ . Этот процесс может быть представлен следующим образом:



Растворимость газа (водорода и азота) зависит от температуры (см. рис. 138); она резко возрастает при

переходе металла из твердого в жидкое состояние и претерпевает изменение при переходе  $\alpha$ -Fe в  $\gamma$ -Fe и при переходе  $\gamma$ -Fe в  $\delta$ -Fe. При давлении, равном 1 ат, растворимость водорода и азота при 1600°С соответственно равна 0,0027 и 0,039%. При дальнейшем повышении температуры растворимость водорода в жидком железе нарастает быстрее, чем растворимость азота.

Обычно в технической литературе растворимость водорода в металле указывается в  $\text{см}^3/100$  г металла. Для пересчета содержания в % можно пользоваться соотношением  $0,0001\% = 1,12 \text{ см}^3/10 \text{ г}$ .

Растворимость азота в жидком железе снижается с повышением в нем содержания кислорода, фосфора и углерода. Молибден, марганец, хром и ванадий способствуют повышению растворимости азота в жидком железе.

Для удаления газов из стали в последнее время успешно применяют внепечное вакуумирование и продувку металла в ковше инертными газами (аргоном, гелием и др.). Этим способом удается снизить на 30—40% содержание кислорода и водорода в стали и одновременно уменьшить остаточные концентрации неметаллических включений. С той же целью на большинстве заводов качественную сталь разливают в крупные слитки под вакуумом, т. е. с дегазацией струи металла.

Установлено, что, кроме раствора внедрения, растворение азота в стали может сопровождаться и образованием нитридов, на что указывает абсолютная концентрация этого газа в растворе и большая теплота образования нитридов некоторых элементов, например нитрида хрома, нитрида алюминия, нитрида титана, которые соответственно равны — 28300; —64000; —80000 кал/моль.

С железом азот образует нитриды  $\text{Fe}_4\text{N}$  и  $\text{F}_2\text{N}$ . Нитриды титана и циркония являются наиболее стойкими в жидкой стали. Нитриды алюминия, ванадия и бора образуются в металле при температурах ниже точки кристаллизации и при этих условиях являются устойчивыми. Поэтому перечисленные элементы способны снизить концентрацию растворенного азота, переводя его в нитридное соединение.

Так как растворимость азота в  $\alpha$ -Fe при низкой температуре ничтожно мала, то растворенный в стали азот при охлаждении образует пересыщенный раствор. Холодная деформация и нагрев металла до 200—300°С

способствуют выделению из раствора мелкодисперсных частиц нитридов по границам зерен, в частности нитридов алюминия, если сталь раскисляли алюминием. В результате этого в металле создаются внутренние напряжения, понижающие пластические свойства стали, в частности ее ударную вязкость, т. е. проявляется старение металла.

Содержание азота, связанного в виде нитридов, увеличивается с ростом остаточного содержания нитридообразующих элементов в стали. Поэтому при выплавке стали, предназначенной для весьма глубокой штамповки, лучше регулировать окисленность металла так, чтобы не требовалось применять много стабилизаторов азота, так как нитриды хорошо ликвируют и загрязняют верхнюю часть слитков. При определении азота в стали мокрым методом необходимо иметь в виду, что нитриды циркония, титана, бора, ванадия не растворяются в соляной и серной кислотах, которые обычно применяют для растворения углеродистой стали. Таким образом, если имеются прочные нитриды, то результаты анализа будут заниженными.

Кислород хорошо растворяется в жидкой стали. Возможно, его растворимость ограничивается образованием фазы жидкой закиси железа. Расчетное давление кислорода, при котором появляется эта фаза, составляет  $0,8 \cdot 10^{-8}$  ат при температуре  $1600^\circ\text{C}$ . Такое низкое давление не может быть измерено обычными методами. По этой причине рассматривают растворимость кислорода, находящегося в металле в виде закиси железа.

Состояние растворенного кислорода в жидком железе пока не может считаться установленным. Трудно допустить существование молекулы  $\text{FeO}$  в жидком железе. Вероятно, кислород растворяется в железе в виде анионов  $\text{O}^{2-}$ , а не в виде окислов  $\text{Fe}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}$  или  $\text{Fe}_x\text{O}$ .

Температурная зависимость растворимости кислорода в виде закиси железа в жидком железе под воздействием чистых окислов, не касавшихся во время эксперимента стенок тигля, показана на рис. 139.

В твердом железе при  $900^\circ\text{C}$  растворимость кислорода равна  $0,03\%$ ; далее, при понижении температуры кислород, выделяясь из раствора, образует оксидные включения. Как видно из рис. 139 при переходе  $\gamma\text{-Fe}$  в  $\alpha\text{-Fe}$  растворимость кислорода резко изменяется, что сопровождается выпадением кислорода из раствора в

виде окислов железа, которые являются причиной старения стали.

Чистое железо с точкой плавления  $1539^{\circ}\text{C}$  становится менее тугоплавким по мере возрастания содержания растворенного кислорода. При содержании кислорода  $0,16\%$  точка плавления железа снижается до  $1524^{\circ}\text{C}$ .

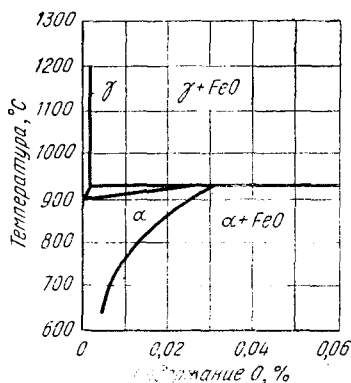


Рис. 139. Растворимость кислорода в гамма- и альфа-железе при различной температуре

В готовой твердой стали содержание суммарного (растворенного и окислов) кислорода ничтожно мало и зависит от ее состава и способа выплавки. Например, в кислой мартеновской стали с  $0,5\text{—}0,6\%$  С имеется  $0,001\text{—}0,0008\%$   $\text{O}_2$ ; в основной спокойной мартеновской стали с таким же содержанием углерода  $0,002\text{—}0,003\%$   $\text{O}_2$ ; в мартеновской кипящей стали с  $0,08\text{—}0,10\%$  С содержится  $0,018\text{—}0,020\%$   $\text{O}_2$ .

### *Выделение газов при кристаллизации стали Образование газовых пузырей*

Давно известно, что при остывании стали из нее выделяются газы, и металлурги стремились найти способы уменьшения образования газовых пузырей в слитках.

Опыты улавливания газа показали, что в освобождающихся газах содержится  $65\text{—}90\%$   $\text{H}_2$ ,  $10\text{—}30\%$   $\text{N}_2$ ,  $0,5\text{—}2,59\%$   $\text{CO}$ . При дальнейших исследованиях было установлено, что большое количество газов выделялось не только из кипящей стали, но и из спокойной и из чугуна.

В выделяющемся газе содержатся, кроме окиси углерода, водорода и азота, метан и двуокись углерода, которые являются продуктами вторичного взаимодействия  $\text{CO}$  с кислородом, как и кислорода с водородом с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  по схеме:  $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$  и  $2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ .

При добавке в кипящую сталь кремния резко изменяется состав газа, так как для реакции с углеродом

остается очень мало кислорода. Этим и объясняется выделение газов из любой стали — спокойной, полуспокойной и кипящей (см. рис. 140). Меньше газа и с мизерным количеством окиси углерода выделяется из спокойной стали, что обусловлено низкой остаточной концентрацией растворенного кислорода в этой стали.

По мере усовершенствования технологии эксперимента удалось установить состав газа из пузырей отдельных кристаллических зон слитка кипящей стали. В газах из зоны сотовых пузырей, расположенных в нижней части слитка, содержалось 80%  $H_2$ , 4%  $CO$ , 11%  $N_2$  и 5%  $CH_4$ ; вторичные пузыри оказались заполненными главным образом окисью углерода; в центральных пузырях много азота.

Результаты одного из опытов, проведенных с 800-кг слитками кипящей стали, приведены в табл. 54.

Состав выделяющегося газа во время кристаллизации из периферийных зон определяли из слитка на рядом стоящем поддоне. Обнаружено скачкообразное изменение скорости газовой выделению, отчетливо улавливаемое реометрами, отградуированными на расход 10 и 5 л/мин (рис. 141). Следует также отметить, что при включении в систему аспиратора резко увеличилась скорость газовой выделению. Было также установлено, что количество свободно

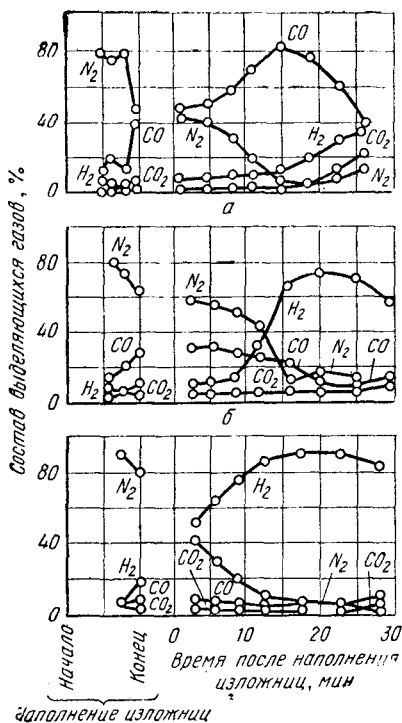


Рис. 140. Состав выделяющихся из стали газов во время кристаллизации:

а — кипящая сталь (0,08% С); б — полуспокойная сталь (0,10% С); в — спокойная сталь (0,10% С, 0,15% Si, 0,05% Al)



Состав и количество газа,  
выделявшегося во время кристаллизации слитка  
кипящей стали массой 800 кг

| Время от<br>конца запол-<br>нения излож-<br>ницы, мин | Скорость<br>выделения<br>газа, л/мин | Общее<br>количество<br>газа, л | Содержание, %   |      |                |                |
|---|--------------------------------------|--------------------------------|-----------------|------|----------------|----------------|
|   |                                      |                                | CO <sub>2</sub> | CO   | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
| 0,5   | 14,4                                 | —                              | 2,4             | 85,2 | 12,2           | 0,2            |
| 1   | 12,0                                 | 13,3                           | 2,0             | 81,9 | 15,9           | 0,2            |
| 2   | 11,1                                 | 24,4                           | —               | —    | —              | —              |
| 3   | 12,0                                 | 36,4                           | 2,1             | 82,2 | 15,5           | 0,2            |
| 4   | 12,6                                 | 49,0                           | —               | —    | —              | —              |
| 5   | 18,0                                 | 67,0                           | 2,2             | 81,6 | 16,0           | 0,2            |
| 6   | 13,5                                 | 80,5                           | —               | —    | —              | —              |
| 7   | 13,0                                 | 93,5                           | —               | —    | —              | —              |
| 8   | 7,6                                  | 101,1                          | —               | —    | —              | —              |
| 9   | 10,4                                 | 111,5                          | —               | —    | —              | —              |
| 10  | 6,9                                  | 118,4                          | 2,8             | 86,2 | 10,8           | 0,2            |
| 11  | 12,5                                 | 130,9                          | —               | —    | —              | —              |
| 12  | 8,0                                  | 138,9                          | —               | —    | —              | —              |
| 13  | 5,4                                  | 144,3                          | —               | —    | —              | —              |
| 14  | 3,3                                  | 147,6                          | 3,4             | 84,6 | 10,6           | 1,4            |
| 15  | 3,1                                  | 150,7                          | —               | —    | —              | —              |
| 16  | 3,9                                  | 154,6                          | —               | —    | —              | —              |
| 17  | 2,2                                  | 156,8                          | —               | —    | —              | —              |
| 18  | 2,0                                  | 158,8                          | —               | —    | —              | —              |
| 19  | 1,8                                  | 160,6                          | 5,1             | 83,6 | 9,6            | 1,7            |
| 20  | 1,2                                  | 161,8                          | —               | —    | —              | —              |
| 24  | 11,0*                                | 172,8                          | 7,9             | 78,5 | 12,1           | 1,5            |

\* Включен аспиратор.

выделяющихся газов под положительным давлением приблизительно в 10 раз меньше, чем в опытах с экстрагированием газов, и составляет 0,25 м<sup>3</sup>/т.

Исследованием кристаллической структуры и химической неоднородности слитков, разрезанных по оси, установлена связь между ее формированием в начальном периоде кристаллизации и процессом газообразования (рис. 141). По данным химической неоднородности в этом слитке установлено, что начальный период кристаллизации проходит с большой скоростью, в результа-

те чего ликвация примесей и кислорода незначительна. Отсутствие достаточного количества сегрегатов, способных формировать газообразные продукты реакции в этом промежутке времени, отмечено на рис. 141 снижением скорости газовой выделении. Только к моменту накоп-

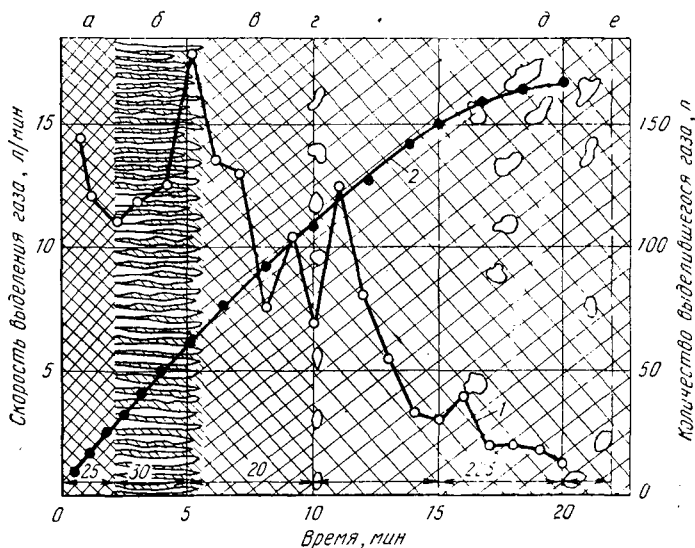


Рис. 141. Газообразование при формировании структуры слитка кипящей стали массой 800 кг:

1 — скорость выделения газа, л/мин; 2 — количество выделяющихся газов, л; а — плотная корочка слитка; б — зона сотовых пузырей; в — прослойка слитка без пузырей; г — вторичные пузыри; д — центральные пузыри; е — осевая линия слитка

ления ликватов в прилегающем к твердой фазе слое жидкого металла, что связано с замедлением скорости кристаллизации после затвердевания беспузыристой первичной корочки, начинается вторичное нарастание скорости выделения газов. Однако преимущественный направленный рост столбчатых кристаллитов опережает газовыделение. Это затрудняет удаление образующихся пузырьков; они задерживаются в капиллярных трубочках между кристаллитами и в дальнейшем являются базой для развития сотовых пузырей.

Таким образом, выявлено, что газовые пузыри образуются в слитке кипящей стали во время обильного выделения газов, в которых преобладает окись углерода

(80—85%). Во время кристаллизации промежуточной зоны (между сотовыми и вторичными пузырями) скорость выделения газа уменьшается в связи с изменением условий затвердевания, образования пузырей под оболочкой слитка после отхода слитка от изложницы. Это благоприятствует удалению газа из рассматриваемой зоны слитка без образования пузырей.

Интенсивное выделение газа, сопровождающееся течением металла в изложнице вверх, способствует переносу в головную часть слитка ликватов. Поэтому состав металла, прилегающего к твердой фазе (кроме головной части слитка), более или менее выравнивается, и химическим анализом не обнаруживают значительной неоднородности в отвердевшей зоне между сотовыми и вторичными пузырями в нижних сечениях слитка.

Образование вторичных пузырей связано с угасанием имевшегося вторичного увеличенного интенсивного газовыделения, после которого скорость его постепенно понижается.

Азот, находящийся в растворе жидкого металла, не может образовывать пузырьков, так как концентрация его значительно ниже предельной растворимости в твердой стали.

Вероятно, может развиваться процесс и самостоятельного выделения пузырьков водорода на границе фронта кристаллизации при переходе из жидкого в твердое состояние, когда предел растворимости водорода в твердой стали значительно превзойден. Это имеет место, по крайней мере, в двухфазной зоне вследствие ликвации примесей, в том числе и водорода. Азот и водород диффундируют в готовые пузырьки  $\text{CO}$ , где парциальное давление этих газов ничтожно мало.

При кристаллизации стали газовые пузырьки  $\text{CO}$  образуются в месте контакта жидкого металла с твердыми кристаллитами, так как в результате усадочных явлений на кристаллитах образуются поры, которые (10—100 мкм) являются центрами зарождения газовых пузырей.

Понятно, что не все поры могут быть активными для формирования газовых зародышей. Критический размер поры связан с концентрацией углерода в металле. Расчеты для условий мартеновской плавки при глубине ванны 1 м, температуре  $1600^\circ\text{C}$  и краевом угле смачивания  $90^\circ$  показывают, что поры могут стать активными

при размере их порядка  $10^{-2}$  см. При значительно больших краевых углах смачивания работа образования пузырьков минимальна, а следовательно, интенсивность их образования будет увеличиваться.

Пузырек, зародившийся в активной поре, растет до тех пор, пока подъемная архимедова сила, увеличивающаяся по мере роста пузыря, не превысит силы сцепления между частицами металла на пограничной поверхности пузырь — металл по периметру образующегося пережима, после чего пузырь отрывается от поры и всплывает. На месте отрыва пузыря остается зародыш, вырастающий снова в пузырь. В результате этого каждая активная пора формирует газовые пузырьки до тех пор, пока ее размер «подходит» для данной текущей концентрации углерода (кислорода).

Твердые включения в металле, если их поверхность шероховата и на них имеются трещинки усадочного происхождения подходящих критических размеров, могут также стать центрами зарождения пузырей. Следовательно, при затвердевании кипящей стали, в которой имеется достаточно высокая концентрация растворенного кислорода, всегда имеются условия для образования газовых зародышей и пузырей.

Таким образом, при кристаллизации кипящей стали имеются благоприятные условия для образования зародышей газовых пузырьков. Однако этого недостаточно для формирования пузырьков. Необходимо, чтобы был обеспечен рост зародышей. Образовавшиеся зародыши будут расти и превращаться в газовые пузырьки лишь тогда, когда концентрации растворенных в металле углерода, кислорода, водорода и азота будут превышать те их значения, которые соответствуют равновесию с  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  в зародыше.

Необходимо соблюдение следующих условий:

$$[\% \text{C}] \cdot [\% \text{O}] K'_C > p_{\text{CO}};$$

$$\frac{[\% \text{H}]^2}{K_{\text{H}}^2} > p_{\text{H}_2}; \quad \frac{[\% \text{N}]^2}{K_{\text{N}}^2} > p_{\text{N}_2},$$

где  $p_{\text{CO}}$ ,  $p_{\text{H}_2}$  и  $p_{\text{N}_2}$  — парциальные давления  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  в газовом зародыше;

$K'_C$ ,  $K_{\text{H}}$  и  $K_{\text{N}}$  — константы равновесия соответствующих реакций.

Поскольку сумма  $p_{CO}$ ,  $p_{H_2}$  и  $p_{N_2}$  равна общему давлению в зародыше, а общее давление складывается из атмосферного, ферростатического и капиллярного давления, то для образования газовых пузырей требуются условия, при которых создается следующее неравенство:

$$[\% C] \cdot [\% O] K'_C + \frac{[\% H]^2}{K_H^2} + \frac{[\% N]^2}{K_N^2} > 1 + h\rho + \frac{2\sigma}{r},$$

где  $h$  — высота столба жидкого металла над зародышем;

$\rho$  — плотность жидкого металла;

$\sigma$  — поверхностное натяжение жидкой стали;

$r$  — радиус пузыря;

$2\sigma/r$  — капиллярное давление.

Из уравнения видно, что чем выше концентрация в металле углерода, кислорода, водорода и азота, тем на большей глубине металла и из более мелких зародышей могут формироваться газовые пузырьки.

Сталь будет спокойной и полностью исключается образование пузырей при условии

$$[\% C][\% O] K'_C + \frac{[\% H]^2}{K_H^2} + \frac{[\% N]^2}{K_N^2} < 1,$$

т. е. когда не могут расти самые крупные зародыши в верхней части слитка (в этом случае величина капиллярного давления имеет ничтожное значение, а ферростатическое давление близко к нулю). Когда сумма парциальных давлений становится равной единице, число формирующихся пузырьков будет увеличиваться все на большей глубине и у более мелких зародышей, т. е. интенсивность выделения газов будет нарастать. При определенном превышении указанного значения создаются условия для формирования слитка полуспокойной стали, а при еще большем превышении — слитка кипящей стали (рис. 142).

Однако обычно наблюдаемые концентрации водорода и азота в стали, как было отмечено, колеблются в очень узких и незначительных пределах и подавляющая доля (около 90%) суммы, стоящей в левой части последнего неравенства, приходится на величину  $[\% C] \cdot [\% O] K'_C$ . Следовательно, при известном содержании углерода значение этого произведения определяется в основном содержанием растворенного в металле кислорода.

Таким образом, характер и интенсивность газообразования при одинаковой скорости кристаллизации стали в изложнице определяются концентрацией растворенного в ней кислорода, и для получения слитка того или

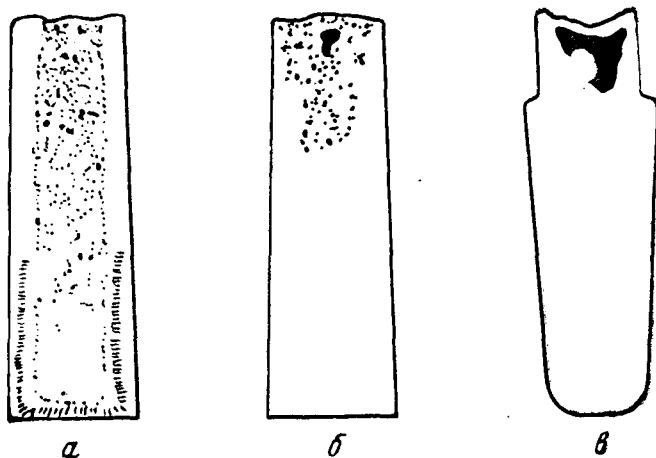


Рис. 142. Структура слитков кипящей (а), полуспокойной (б) и спокойной (в) стали

иного типа необходимо регулировать содержание растворенного в металле кислорода.

Дальнейшая дегазация металла значительно облегчается, так как пронизывающие объем металла пузырьки, создавая большие поверхности раздела фаз с высокой активностью, служат центрами газовыделения. Скорость всплывания зависит от радиуса и формы пузырька. Как и в случае неметаллических включений, пузырьки газа при столкновении могут срастаться и увеличиваться в размерах. Охлаждение металла во время кристаллизации способствует усилению газообразования вследствие уменьшения растворимости газов. В то же время с понижением температуры возрастает вязкость металла, что затрудняет подъем газовых пузырьков.

Высота слитка играет немалую роль для условий газовыделения. Чем выше слиток, тем труднее будет проходить кипение металла в изложнице. Независимо от других условий (температуры, вязкости, химического состава металла и его окисленности) в более высоком слитке кипящей стали всегда остается больше газа, и пояс сотовых пузырей располагается выше.

При кристаллизации спокойной стали, в которой после раскисления остается лишь незначительная концентрация растворенного кислорода, эффективное столкновение углерода и кислорода с образованием пузырьков СО невозможно. В такой стали азот и водород диффундируют к зеркалу металла в изложнице или к поверхности слитка, где после молекулярного превращения происходит десорбция. Но так как скорости диффузии в спокойном металле малы, то и количество газов, выделяющихся в единицу времени из неперемешиваемой спокойной стали, также невелико.

Для установления влияния скорости разливки спокойной электростали на интенсивность выделения газа исследователи разливали сталь сифонным способом на двухместном и шестиместном поддонах. Результаты этих опытов позволили сделать следующие выводы: 1) скорость выделения газа достигает максимальной величины в момент окончания заполнения изложницы металлом, после чего резко снижается; 2) основными составляющими газа является водород и окись углерода; 3) количество выделившегося газа прямо пропорционально продолжительности заполнения изложницы металлом; 4) после окончания разливки количество выделяющихся газов практически постоянно.

### *Влияние газов на свойства стали*

Газы в стали после перехода ее из жидкого в твердое состояние могут находиться в состоянии твердого раствора, в виде пузырьков, в форме гидридов с некоторыми элементами, в виде нитридов и окислов. В хорошо дегазированной и успокоенной сильными раскислителями стали пузырей нет. Однако иногда наблюдают рост слитков, например, трансформаторной стали, в которой, как известно, содержится много кремния, или, например, известны случаи значительного выделения газов при кристаллизации стали, содержащей 1% алюминия. Эти ненормальности связаны с использованием для раскисления стали влажного ферросилиция, вследствие чего на последнем этапе производства стали в ней повышается содержание водорода.

Встречающиеся в слитках подкорковые пузыри не имеют отношения к оставшимся в стали газам, они являются вследствие газообразования во время подъема

металла в изложнице. Скопление газов в верхней центральной части слитка приводит к развитию пористости, рыхлости и несплошности металла. Появление в слитках спокойной стали сегрегации в виде «усов» или пятнистой ликвации также связывают с влиянием газов, в частности водорода. Газы оказывают значительное влияние на качество слитка и в дальнейшем на свойства прокатанно-из него изделия.

*Влияние кислорода.* В зависимости от содержания этого газа в стали к моменту ее кристаллизации получают спокойную, полуспокойную или кипящую сталь.

К концу плавки после раскисления общее содержание кислорода складывается из растворенного в стали кислорода и из кислорода, находящегося в составе оксидных включений, не успевших выделиться и находящихся во взвешенном состоянии. Эти окислы образовались в металле в результате прошедших окислительных реакций.

В дальнейшем кислород, находящийся в растворе в жидкой стали, вследствие резкого уменьшения возможной его растворимости в твердой стали (см. также рис. 139) выпадает из раствора в момент кристаллизации и тут же формирует с растворенными Si и Al нежелательные оксидные включения. Так как эти процессы проходят на поздней стадии перехода жидкости и твердое состояние, то уже нельзя надеяться на всплывание образовавшихся окислов. Поэтому та сталь получится более чистой и будет отличаться лучшим качеством, в которой при затвердевании общее содержание кислорода (растворенного и взвешенного в окислах) незначительно.

В зависимости от состава и расположения кислородных включений будет проявляться их различное влияние на свойства стали. Наиболее вредными для свойств стали оказываются окислы, располагающиеся в виде семейства цепочек, нитей или пленок по границам зерен. Такие включения чаще всего наблюдают при формировании глиноземистых, корундовых и алюмосиликатных включений. Менее вредными оказываются силикатные включения, формирующиеся в виде сфероидов тут же после добавки раскислителей.

Установлено, что высокое содержание кислорода в стали повышает ее склонность к старению, ухудшает электросопротивление, снижает магнитные свойства стали, вследствие повышенных ваттных потерь. Влияние содержащегося кислорода на старение стали видно из приме-



ра, когда сталь из поверхностного слоя кипящего слитка, в котором содержалось 0,02% суммарного кислорода (проба на разливке), оказалась менее склонной к старению, чем сталь, взятая из сердцевинной части того же слитка, в которой содержалось около 0,06% кислорода. Склонность стали к старению оценивали, сравнивая пластические свойства и особенно ударную вязкость образцов до и после искусственного старения, когда образцы подвергались 10%-ной деформации растяжением с последующим отпуском при 250° С в течение 1 ч.

Повышенное содержание кислорода в вольфрамовой магнитной стали приводит к снижению мощности магнитов. Известно также, что повышенное содержание кислорода в стали сообщает ей свойство краснотомкости даже при обычных концентрациях серы в ней. Это явление связано с выпадением кислорода из пересыщенного раствора во время кристаллизации и расположением окисьюльфидной фазы вокруг зерен, что нарушает прочность связи между отдельными зернами металла.

*Влияние водорода.* Давно установлено отрицательное влияние водорода на качество слитка. Выделение водорода во время кристаллизации способствует развитию рослости слитков, образованию пористости как в слитках, так и в заготовках, способствует формированию в слитках пятнистой ликвации. Водород хорошо ликвидирует и усиливает ликвацию других примесей. Обычно повышенные концентрации водорода обнаруживают в центральной и головной частях слитка. Способность водорода к ликвации создает опасность появления ряда дефектов в стали.

Диаграмма на рис. 138 указывает, что жидкая сталь при переходе в твердое состояние и при дальнейшем ее охлаждении может пересыщаться водородом вследствие резкого уменьшения возможной растворимости при различных модификациях железа. Большая часть водорода выделяется из раствора внутри слитка (изделия) возле мельчайших трещинок, в несплошностях металла усадочного происхождения и в порах на границе неметаллических включений и металла.

Развивающийся здесь процесс молекулярного превращения  $2 [H] \rightarrow H_2$  приводит к скоплению молекул водорода, и в отвердевшей стали формируются участки, где выделившийся водород находится под значительным давлением. Это способствует возникновению внутренних

напряжений в металле. При сочетании условий, когда эти напряжения складываются с напряжениями другого рода, например термическими или напряжениями, возникающими в результате фазовых превращений или при деформации, которые в сумме превышают предел прочности стали при данном ее состоянии, это приводит к образованию внутренних разрывов стали и мельчайших трещинок волосяных размеров, называемых флокенами.

Хромоникелевые, хромоникелемолибденовые стали обычно кристаллизуются с развитием столбчатых кристаллитов. Эта особенность кристаллического строения облегчает условия для скапливания молекулярного водорода у границ развитых кристаллитов. Именно в этой зоне возле неметаллических образований возникают большие напряжения вследствие скопившегося молекулярного водорода, которые приводят к ослаблению прочности связи кристаллитов, облегчая разрушение стали в поперечных образцах. Излом стали имеет обычно древовидное (занозисто-слоистое) строение, называемое шиферным. Низко и среднеуглеродистые стали менее склонны к формированию шиферного излома, чем стали, легированные хромом, никелем и молибденом. Шиферное строение стали понижает ее пластичность.

Для предупреждения вредного влияния водорода сталь подвергают термической обработке, при которой облегчаются условия диффузии растворенного водорода к поверхности слитка (изделия) и последующего его удаления, чем ликвидируют возможность скопления молекулярного водорода внутри слитка (изделия). Образование указанных дефектов можно предупредить медленным охлаждением слитков в специальных устройствах или под горячим песком.

В настоящее время после вакуумирования жидкой стали, в результате которого снижается концентрация в ней водорода до 1,5—2,0 см<sup>3</sup>/100 г металла, полностью предупреждается образование в стали флокенов и шиферного излома. Это и подтвердило, что именно водород является основным источником порождения указанных дефектов в поковках, главным образом из легированной стали. Поэтому и начали широко применять продувку жидкого металла в ванне печи, и особенно в разливочном ковше, инертными газами (гелием, аргоном) через пористые огнеупоры в виде цилиндрических конусов, установленных в днище ковша.

*Влияние азота.* Установлено, что при заметном повышении концентрации азота увеличиваются прочностные характеристики и одновременно снижаются пластические свойства стали. Азот увеличивает хрупкость и твердость стали, способствует уменьшению магнитной проницаемости. Установлено также, что в стали, раскисленной и легированной нитридообразующимися элементами, например титаном или цирконием, повышается содержание нитридов.

Азот совместно с углеродом сообщают стали склонность к старению. Наибольшее снижение ударной вязкости после искусственного старения наблюдают у кипящей стали; сталь, успокоенная кремнием, обнаруживает небольшую склонность к старению, а эта же сталь, но дополнительно раскисленная алюминием, практически не стареет. Известно также, что углеродистая сталь с содержанием 0,003% азота при остаточных 0,02% алюминии не стареет, но при содержании в подобной стали 0,007% азота для сохранения нестареющих свойств требуется иметь в стали 0,035% остаточного алюминия. При небольших концентрациях остаточного ванадия в стали (0,02—0,04%) также обеспечивается ее нестарение.

Томасовская кипящая сталь, содержащая до 0,03% азота, обладала наибольшей склонностью к старению. Спокойная сталь с 0,20% С, раскисленная кремнием и алюминием, почти не стареет. Кипящая сталь с 0,05% углерода без алюминия, т. е. насыщенная газами, в том числе азотом, стареет значительно. Полуспокойная сталь менее склонна к старению, чем кипящая, и если полуспокойную сталь дополнительно раскислить алюминием, то она становится мало склонной к старению. Имеются также указания на возможность использования небольших добавок бора (0,005—0,006%) для связывания азота в кипящей и полуспокойной стали с целью уменьшения склонности к старению.

Из диаграммы рис. 138 следует, что растворимость азота резко уменьшается с понижением температуры. Поэтому при охлаждении жидкого металла и дальнейшем его отвердевании неизбежно образование пересыщенных азотом объемов стали, вследствие чего начинается его выделение. При кристаллизации слитка не связанный азот ликвирует подобно углероду, фосфору или сере, сосредотачиваясь в центре и головной его части. В пересыщенных объемах стали азот может формиро-

вать нитриды, устойчивые при высоких и низких температурах. Выпавшая твердая мелкодисперсная фаза нитридов и карбиды вызывают дефекты кристаллического строения, что и обуславливает явление старения.

Иногда азот специально вводят. Так, если в сталь, содержащую азот, добавить нитридообразующие элементы, то это будет способствовать формированию мелкозернистой структуры, так как образующиеся нитриды будут выполнять роль центров кристаллизации. Известны также приемы устранения транскристаллизации в хромистой стали повышением содержания азота до 0,3% путем ввода азотированного феррохрома или азотированного ферромарганца. Сформированные при этом нитриды устраняют транскристаллическую структуру и способствуют формированию мелких зерен.



## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Афанасьев С. Г. Краткий справочник конвертерщика. М., «Металлургия», 1957. 160 с. с ил.
- Веселков Н. Г. Модернизация мартеновских печей. М., «Металлургия», 1970. 207 с. с ил.
- Борнацкий И. И. Физическая химия основного мартеновского процесса. М., Metallurgizdat, 1961, 292 с. с ил.
- Меджибожский М. Я. Применение сжатого воздуха в мартеновском производстве. М., «Металлургия», 1965. 192 с. с ил.
- Конвертерные процессы производства стали. М., «Металлургия», 1970. 280 с. с ил. Авт.: Лапицкий В. И., Левин С. Л., Легкоступ О. И., Ступарь Н. И., Афанасьев С. Г.
- Левин С. Л. Сталеплавильные процессы. Киев, Гос. изд-во техн. литературы УССР, 1963, 404 с. с ил.
- Лившиц Б. Г. Металлография. М., Metallurgizdat, 1963. 422 с. с ил.
- Ойкс Г. Н. Производство кипящей стали. М., Metallurgizdat, 1955. 438 с. с ил.
- Самохоцкий А. И., Кунявский М. Н. Металловедение. М., «Металлургия», 1967. 456 с. с ил.
- Трубин К. Г., Ойкс Г. Н. Металлургия стали. М., «Металлургия», 1970. 621 с. с ил.
- Металлургия стали. М., Metallurgizdat, 1961. 448 с. с ил. Авт.: Трубин К. Г., Ойкс Г. Н., Черненко М. А., Лурье И. Н., Трубецков М. М.
- Явойский В. И. Теория процессов производства стали. М., «Металлургия», 1967. 798 с. с ил.
- Чиграй И. Д., Кривченко Ю. С. Подручный конвертерщика. М., «Металлургия», 1965, 170 с. с ил.



ГРИГОРИЙ НАУМОВИЧ ОЙКС

**ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ**  
(основы теории и технология)

Редактор издательства *Н. И. Шалимова*  
Художественный редактор *Д. В. Орлов*  
Технический редактор *В. В. Михайлова*  
Корректоры *В. Б. Левин, В. П. Крылова*  
Переплет художника *Е. Г. Байтмана*

---

Сдано в производство 2/X—1973 г. Подписано в печать 5/IV—1974 г. Т-05680. Формат бумаги 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Бумага типографская № 2. Условн. печ. л. 23,10. Уч.-изд. л. 25,01. Тираж 7000 экз. Заказ 1048. Изд. № 5313. Цена 1 р. 04 к.

---

Издательство «Металлургия», 119034  
Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14.

Владимирская типография Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете Совета Министров СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли  
Гор. Владимир, ул. Победы, д. 18-б.

