

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»

Б. М. Соболев, В. В. Куриный, С. Б. Марьин

**ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ
(получение железа, чугуна и стали)**

Утверждено в качестве учебного пособия

Ученым советом Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»

Комсомольск-на-Амуре
2014

ББК 34.3я7
УДК 669.1(07)
С544

Рецензенты:

Лаборатория проблем металлотехнологий
Института машиноведения и металлургии ДВО РАН,
заведующий лабораторией доктор технических наук,
профессор В. В. Черномас;
С. Н. Химухин, доктор технических наук,
заведующий лабораторией КиИМ Института материаловедения
Хабаровского научного центра ДВО РАН

Соболев, Б. М.

С544 Основы технологии получения металлов и сплавов (получение железа, чугуна и стали) : учеб. пособие / Б. М. Соболев, В. В. Куриный, С. Б. Марьин. – Комсомольск-на-Амуре : ФГБОУ ВПО «КНАГТУ», 2014. – 168 с.
ISBN 978-5-7765-1111-0

В учебном пособии рассмотрены физико-химические основы получения металлов, приводится классификация руд, методов их обогащения, методов получения и рафинирования металлов. Излагаются основные технологические процессы производства железа, чугуна, стали, методы подготовки исходных материалов (руды, кокса, флюсов), описаны основные методы плавки и разливки стали в слитки, непрерывной разливки, способы и устройства внепечного ковшевого рафинирования стали. Описаны процессы производства ферросплавов, приведены некоторые методы получения аморфных сплавов.

Пособие предназначено для студентов направления «Металлургия» очной и заочной форм обучения.

Выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, государственное задание 2014/68, проект № 442.

ББК 34.3я7
УДК 669.1(07)

ISBN 978-5-7765-1111-0

© ФГБОУ ВПО «Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»,
2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ. РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ.....	6
2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ	7
2.1. Основы химической термодинамики.....	7
2.2. Химическое сродство	12
2.3. Кинетика металлургических процессов	14
2.4. Контрольные вопросы	15
3. ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛОВ И СПОСОБОВ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ.	15
3.1. Классификация руд для получения металлов	16
3.2. Классификация металлургических процессов извлечения металлов из руд.....	17
3.2.1. <i>Пирометаллургические процессы</i>	17
3.2.2. <i>Гидрометаллургические процессы</i>	20
3.3. Контрольные вопросы	22
4. РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ ЛИКВАЦИИ И ФРАКЦИОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ	22
4.1. Методы ликвации	22
4.2. Методы перекристаллизации.....	23
4.3. Метод вытягивания.....	24
4.4. Рафинирование металлов ректификацией.....	26
4.5. Рафинирование цинка от свинца и кадмия	26
4.6. Основные положения способов разгонки	28
4.6.1. <i>Разгонка в вакууме</i>	29
4.6.2. <i>Экстракционная перегонка</i>	31
4.7. Контрольные вопросы	32
5. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ.....	32
5.1. Механизм и термодинамика окисления примесей	32
5.2. Рафинирование металлов с помощью серы	37
5.3. Контрольные вопросы	38
6. ОСНОВНЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В СВОБОДНОМ ВИДЕ.....	39
6.1. Вакуум-термическое восстановление металлов.....	40
6.2. Получение металлов электролизом расплавленных солей	41
6.3. Контрольные вопросы	44
7. ШЛАК И ЕГО ФУНКЦИИ В МЕТАЛЛУРГИИ	45
7.1. Состав шлаков, химические соединения в шлаках	46
7.2. Плавкость шлаков и явление переохлаждения.....	48
7.3. Контрольные вопросы	51
8. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ЖЕЛЕЗА, ЧУГУНА И СТАЛИ	52

8.1. Основные понятия	52
8.2. Исходные материалы для производства железа, чугуна и стали.....	53
8.2.1. Железные руды	53
8.2.2. Флюсы.....	54
8.2.3. Подготовка железных руд	55
8.2.4. Обогащение железных руд	57
8.2.5. Агломерация железных руд и концентратов.....	60
8.2.6. Производство окатышей	62
8.2.7. Metallургический кокс	64
8.3. Metallургия железа	65
8.3.1. Процесс Мидрекс	68
8.3.2. Процесс ХИЛ.....	70
8.4. Контрольные вопросы	71
9. МЕТАЛЛУРГИЯ ЧУГУНА.....	71
9.1. Выплавка чугуна в доменных печах	71
9.2. Физико-химические процессы в доменной печи.....	80
9.3. Продукты доменной плавки	88
9.4. Процессы двухстадийного производства чугуна	89
9.5. Контрольные вопросы	94
10. МЕТАЛЛУРГИЯ СТАЛИ.....	94
10.1. Основные реакции сталеплавильных процессов.....	95
10.2. Конвертерное производство стали.....	102
10.3. Электromеталлургия стали	109
10.4. Технология выплавки стали в электропечах.....	113
10.5. Специальные способы электromеталлургии.....	121
10.6. Мартеновское производство стали	131
10.7. Контрольные вопросы	137
11. КОВШОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ.....	137
11.1. Оборудование и способы ковшовой металлургии	138
11.2. Разливка стали.....	147
11.2.1. Непрерывная разливка стали	148
11.2.2. Литейно-прокатные агрегаты	152
11.2.3. Разливка стали в слитки	153
11.3. Контрольные вопросы	155
12. ПРОИЗВОДСТВО ФЕРРОСПЛАВОВ.....	155
12.1. Назначение ферросплавов и способы их производства.....	155
12.2. Ферросплавная печь	157
12.3. Производство ферросилиция.....	158
12.4. Производство ферромарганца	159
12.5. Производство феррохрома.....	160
12.6. Производство ферротитана.....	162

13. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	163
13.1. Условия аморфизации расплава	164
13.2. Составы аморфизирующихся металлических сплавов	166
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	167
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	168

ВВЕДЕНИЕ

Процессы производства стали представляют собой сложные комплексы физико-химических превращений, происходящих при высоких температурах. В этих процессах одновременно принимают участие компоненты, находящиеся в различных агрегатных состояниях: твердом (футеровка плавильных агрегатов, добавки и т.п.), жидком (металл, шлак) и газообразном (атмосфера печи, продуваемый через металл воздух или кислород и т.п.).

В условиях непрерывного повышения требований к качеству металла, к уровню технико-экономических показателей того или иного процесса необходимо непрерывно углублять знания в области теории металлургических процессов. Достижения физической химии для усовершенствования металлургических процессов применяют с 20 – 30-х гг. XX в. Пионерами применения законов физической химии в металлургии в нашей стране были В. Е. Грум-Гржимайло, А. А. Байков, М. М. Карнаухов. Не только развитие и усовершенствование сталеплавильных процессов, но и обычное ведение плавки с целью получения стали нормального качества не возможны без использования основных положений физической химии. При изучении металлургии стали следует учитывать также ее тесную связь с физикой, теплотехникой, металлографией и другими науками.

1. МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ. РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Человечество живет в эпоху металлов, когда развитие хозяйства, науки и культуры, наконец, сам быт человека немислимы без машин, механизмов, приборов, без великого множества других изделий из металлов.

Сначала были освоены золото, медь, олово, свинец, ртуть и только затем железо, т.к. железо труднее восстанавливать из руд. Титан и цирконий получили промышленное признание лишь в самые последние годы.

Алюминий – самый распространенный металл в природе: он занимает 8,13 % всей земной коры. Известно, что более алюминия распространены только такие элементы, как кислород (46,59 %) и кремний (27,72 %). Если принять распространение алюминия в земной коре за 100 %, то распространение других металлов можно характеризовать следующими цифрами, %:

Si – 341;	Cr – 0,45;	Ta, Hf, Nb – 0,01;
Fe – 62;	Zr – 0,32;	Pb, Th – 0,025;
Ca – 45;	Ni – 0,25;	Be – 0,0012;
Na – 35;	Sr – 0,23;	Sn, As, Mo, Rb – 10^{-3} ;
K – 32;	V – 0,21;	Ag, Bi, Ce – 10^{-5} ;
Mg – 26;	Cu, Co – 0,12;	Au, Pt, Te – 10^{-6} ;
Ti – 6;	U – 0,1;	Os, Ir, Tl – 10^{-7} ;
Mn – 1,25;	W – 0,06;	In, Pd, Ge, Ga, Ru, Re –
Ba – 0,61;	Zn, Li – 0,05;	10^{-8} .

Техническое значение металлов определяется не только распространением в земной коре, но и производственными возможностями их получения.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

2.1. Основы химической термодинамики

Физическая химия оперирует множеством терминов и понятий.

Система – группа тел, находящихся во взаимодействии и мысленно или физически выделенных из окружающей среды, например система металл – шлак, футеровка – металл и т.п. На практике чаще приходится иметь дело со сложными системами, например футеровка – металл – шлак – атмосфера печи, футеровка (свод) – металл – шлак – атмосфера печи – футеровка (под).

При использовании понятий «металл», «шлак», «футеровка», «атмосфера печи» часто подразумевается, что эти части системы гомогенны, однако в металле содержатся неметаллические включения и пузыри газов, в шлаке – не растворившиеся шлакообразующие, корошки металла, пузыри газов, в атмосфере – частички шлака (плавильная пыль), а иногда и металла.

Системы также могут быть однородными и неоднородными. *Однородной* называется система, в которой все участки объема имеют одинаковый состав (химически однородная система) и свойства (физически однородная система). В реальных условиях как состав, так и свойства отдельных частей системы обычно очень *не однородны*. Если, например, сделать мгновенный условный вертикальный разрез печи во время плавки, то выявится различие таких параметров, как:

1) химический состав подины, химический состав металлической ванны (по глубине), химический состав шлака (по толщине), состав атмосферы (по высоте), химический состав свода (по толщине кирпича);

2) температура и, соответственно, физические свойства по толщине пода, глубине ванны, толщине шлака, высоте рабочего пространства, толщине свода.

Гомогенная система – это система, химический состав и физические свойства которой во всех частях одинаковы или меняются непрерывно, без скачков (между частями системы нет поверхностей раздела).

Гетерогенная система – это физико-химическая система, состоящая из различных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела.

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, отделенных от других частей системы поверхностью раздела, одинаковых по составу и свойствам. При плавке стали различают следующие фазы: металл, шлак,

атмосфера печи, дисперсная взвесь неметаллических включений в жидком металле и т.д. На практике фазой называют часть системы (металл, шлак и т.д.), не учитывая, что в действительности, например, металлическая фаза на самом деле является также системой, состоящей из нескольких фаз: жидкого металла, взвешенных твердых частиц, неметаллических материалов (футеровка, неметаллические включения), всплывающих жидких неметаллических включений, пузырей газа.

Основными терминами физической химии являются следующие понятия:

Параметры состояния – физические величины, служащие для характеристики состояния системы (давление, объем, концентрация компонентов, температура, плотность и др.).

Параметры процесса – величины, характеризующие процесс, т.е. изменение системы, связанное с изменением параметров состояния. Сталеплавильные процессы обычно протекают при практически постоянном давлении ($p = \text{const}$), поэтому для термодинамических расчетов используют величины изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG , энтальпии ΔH теплового эффекта при постоянном давлении $Q_p = -\Delta H$; соотношение между Q_p и тепловым эффектом при постоянном объеме Q_v имеет следующий вид: $Q_p = Q_v - \Delta(pV)$; если в реакции не принимают участие газообразные вещества, то различиями между Q_p и $\Delta(pV)$ можно пренебречь. Общее уравнение для определения изменения свободной энергии ΔG_T (или энергии Гиббса) при температуре T имеет следующий вид:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T.$$

На практике расчеты ведут при стандартных условиях (ΔG° , ΔS° , ΔH°). В качестве *стандартных* обычно принимают условия, при которых парциальное давление каждого компонента равно 100 кПа; активность каждого компонента равна единице; конденсированные вещества (жидкости и твердые тела) в жидком виде находятся также под давлением 100 кПа. Стандартное изменение свободной энергии связано с константой равновесия реакции K_p следующим образом:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p.$$

Это соотношение применимо для любой температуры. В качестве «стандартной» обычно принимают температуру 25 °С или 298,15 К.

Изменение ΔH (в зависимости от температуры) связано с изменением теплоемкости:

$$dH/dT \sim \Delta c_p,$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p dT.$$

Если в пределах исследуемых температур происходит изменение состояния какого-либо компонента (аллотропическое превращение, плавление, испарение), о чем обычно приводятся данные в специальных таблицах, то тепловой эффект, связанный с этим изменением (часто используют понятие *теплота превращения* $L_{\text{пр}}$), должен быть учтен в расчетах:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{T_{\text{пр}}} \Delta c_p dT \pm L_{\text{пр}} + \int_{T_{\text{пр}}}^T \Delta c_p dT.$$

Величина изменения энтропии также зависит от температуры:

$$\Delta S_T^\circ = \int_0^T \frac{\Delta c_p}{T} dT.$$

Если в рассматриваемом интервале температур имеет место какое-либо превращение, то выполняется равенство

$$\Delta S_{\text{пр}}^\circ = L_{\text{пр}}/T_{\text{пр}}.$$

Если же никаких превращений в рассматриваемом интервале температур не происходит, то значение ΔG определяют при помощи выражения

$$\Delta G_{\text{пр}}^\circ = \Delta H_{\text{пр}}^\circ - T \Delta S_{\text{пр}}^\circ.$$

Участвующие в реакциях компоненты находятся в виде раствора в металле и шлаке.

Раствором называют однородную смесь, состоящую из двух или более веществ, состав которой может непрерывно изменяться в известных пределах.

При рассмотрении растворов следует учитывать химическое и физическое взаимодействие компонентов раствора. В одних случаях при образовании раствора имеет место просто *разбавление* одного компонента другим; в других случаях одновременно с разбавлением происходит *химическое взаимодействие* растворителя и растворенного вещества с выделением или поглощением тепла.

Вещество, становясь компонентом раствора, теряет свою индивидуальность. Количественной характеристикой, учитывающей как концентрацию данного компонента в растворе, так и его взаимодействие с растворителем (или вообще с другими компонентами раствора), является *активность* данного компонента в данном растворе. Для расчетов выбирают

стандартное состояние, которое является единицей сравнения. Обычно в качестве стандартного выбирают либо чистое вещество, либо его однопроцентный раствор (но можно выбрать и любое другое состояние вещества):

$$\Delta S_T^\circ = \int_0^T \frac{\Delta c_p}{T} dT + \frac{L_{\text{пр}}}{T_{\text{пр}}} + \int_{T_{\text{пр}}}^T \frac{\Delta c_p}{T_{\text{пр}}} dT.$$

Если p – давление пара компонента, находящегося в растворе, а p° – давление пара компонента в стандартном состоянии, то соотношение $p/p^\circ = a$ принято называть активностью данного компонента. Активность вещества в стандартном состоянии принимают равной единице.

Для термодинамических расчетов активность характеризует степень связанности молекул, атомов или ионов исследуемого компонента. При образовании данным компонентом в растворе каких-либо соединений его активность понижается, а при уменьшении сил взаимодействия между частицами растворителя и растворенного вещества его активность возрастает. Для идеальных растворов справедлив закон Рауля:

$$p = p^\circ \cdot x,$$

где x – мольная или атомная доля данного вещества в растворе, давление пара каждого из компонентов раствора прямо пропорционально мольной доле данного компонента.

В рассматриваемом случае ($p = p^\circ \cdot x$; $a = x$) активность идеального раствора численно равна мольной доле компонента.

Для реальных растворов закон Рауля не всегда соблюдается. Наблюдаемые отклонения от закона Рауля помогают установить природу образования тех или иных растворов.

При уменьшении концентрации растворенного вещества (часто менее 1 %) свойства реального раствора приближаются к свойствам идеального раствора. Такие растворы принято называть *бесконечно разбавленными*, и для них принято использовать закон Генри, согласно которому в разбавленном растворе давление пара растворенного вещества p_j прямо пропорционально его концентрации C_j :

$$p_j = \Gamma \cdot C_j,$$

где Γ – константа Генри.

Реальные растворы подчиняются закону Генри при изменении концентрации в интервале от долей процента до нескольких процентов.

Для достаточно сильно разбавленного раствора можно принять, что активность равна концентрации: $a_j = C_j$ или $a_j = x_j$. При повышении концентрации растворенного компонента приходится вводить вспомогательную

величину γ_j : $a_j = \gamma_j x_j$. Величина γ_j , называемая *коэффициентом активности*, характеризует степень отклонения свойств рассматриваемого компонента в данном растворе от его свойств в идеальном растворе. Для идеальных растворов $\gamma_j = 1$. К таким растворам близки растворы никеля, кобальта, марганца, хрома, молибдена в железе.

Для ряда компонентов процесс растворения в железе сопровождается выделением (или поглощением) тепла ($\Delta H \neq 0$), а энтропия при растворении изменяется так же, как и в идеальных растворах, т.е. только вследствие изменения концентрации $\Delta S^\circ = -R \ln x$.

Это справедливо для растворов кремния, алюминия, меди в железе (такие растворы иногда называют *регулярными*). Для многих растворов приходится учитывать изменение энтропии не только в зависимости от концентрации, но и вследствие взаимодействия вещества с растворителем:

$$\Delta S^\circ = -R \ln x + \Delta S^\circ_{вз}.$$

К таким растворам относятся, например, растворы углерода, серы в железе (подобные растворы иногда называют *реальными*).

Коэффициенты активности обычно обозначаются как γ или f . Буквой γ обозначают коэффициент активности при использовании соотношения $a_j = \gamma_j x_j$, т.е. когда концентрация выражена в мольных долях (компонента j).

При выражении массовой концентрации в процентах для обозначения чаще используют букву f . Для определения характера изменения коэффициента активности при изменении концентрации компонентов расплава обычно используют соотношения, предложенные К. Вагнером. Если за стандартное состояние принят чистый компонент i , то при наличии в растворе кроме i других компонентов с мольными долями a, b, \dots, j выполняется равенство

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\circ + \varepsilon_i^i \cdot i + \varepsilon_i^a \cdot a + \varepsilon_i^b \cdot b + \dots + \varepsilon_i^j \cdot j,$$

где $\varepsilon_i^i, \varepsilon_i^a, \varepsilon_i^b, \dots, \varepsilon_i^j$ – параметры взаимодействия, определяемые из следующих выражений:

$$\varepsilon_i^i = \partial \ln \gamma_i / \partial i,$$

$$\varepsilon_i^a = \partial \ln \gamma_i / \partial a,$$

$$\varepsilon_i^b = \partial \ln \gamma_i / \partial b,$$

...

$$\varepsilon_i^j = \partial \ln \gamma_i / \partial j.$$

Параметр взаимодействия ε_i^i показывает, как изменяется коэффициент активности γ_j при изменении мольной доли i ; параметр ε_i^a показывает, как изменяется величина γ_j при изменении мольной доли компонента a и т.д.

2.2. Химическое сродство

Способность веществ вступать в химическое взаимодействие называют *химическим сродством*. Изменение энергии Гиббса ΔG° используют для определения меры химического сродства веществ (рис. 2.1). Константа равновесия K_p характеризует степень протекания реакции в ту или иную сторону. Поскольку

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p,$$

то

$$-RT \cdot \ln K_p = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

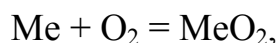
откуда получаем:

$$R \ln K_p = \Delta S^\circ - \Delta H^\circ / T.$$

Отсюда видно, что чем больше величина ΔS° и чем меньше величина $\Delta H^\circ / T$, тем полнее идет реакция. Из уравнения также следует, что чем выше температура, тем большее значение имеет величина ΔS° (энтропийный фактор) и меньшее – величина $\Delta H^\circ / T$ (энтальпийный фактор).

На рис. 2.1 показаны зависимости изменения энергии Гиббса от температуры, где обозначены точки П, К, С – точки температуры плавления, кипения и сублимации металлов соответственно, а также точки [П] – точки температуры плавления оксидов.

При производстве стали протекают процессы окисления железа и его примесей (углерода, кремния, марганца) с образованием соответствующих оксидов (CO, SiO₂, MnO). Способность железа и его примесей окисляться, т.е. химическое сродство к кислороду, часто выражают при помощи давления диссоциации оксидов. *Давление диссоциации* в данном случае представляет собой давление кислорода p_{O_2} при равновесии системы кислород – оксид:



$$K_p = a_{MeO_2} / (a_{Me} \cdot p_{O_2}).$$

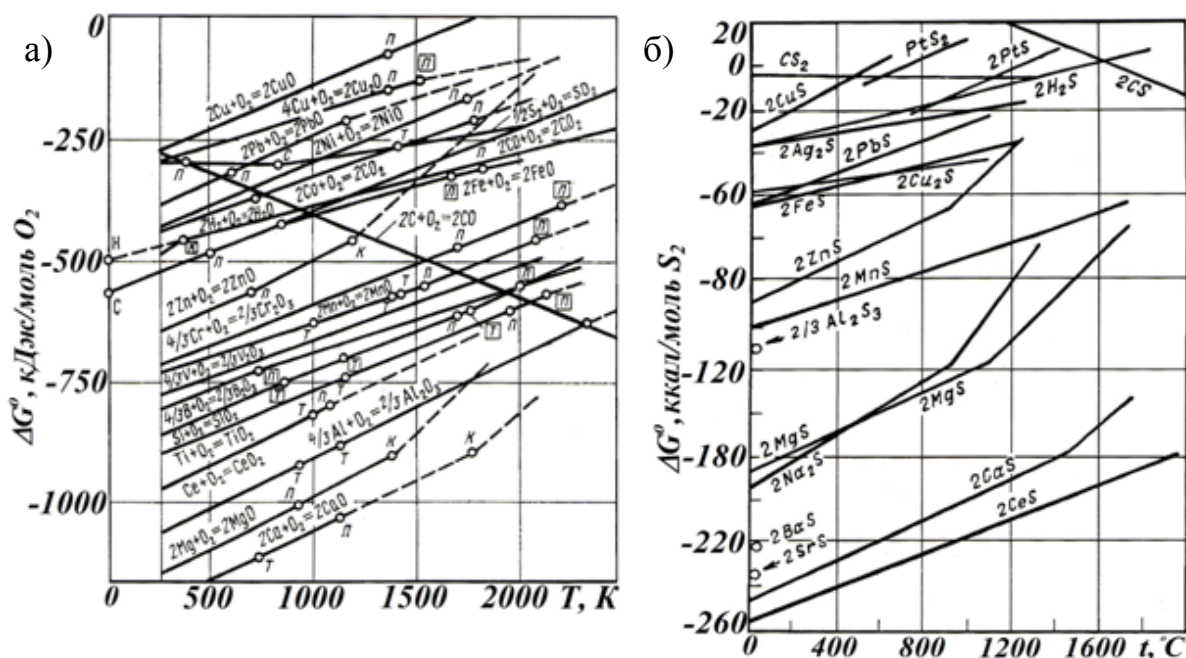


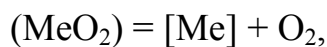
Рис. 2.1. Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса от температуры для реакций образования оксидов (а) и сульфидов (б) металлов (1 ккал = 4,186 кДж).

В случае чистых металла и оксида имеем: $a_{\text{MeO}_2} = 1$, $a_{\text{Me}} = 1$, т.е.

$$K_p = 1/(a_{\text{Me}} \cdot p_{\text{O}_2}),$$

$$\Delta G^\circ = RT \cdot \ln p_{\text{O}_2}.$$

Таким образом, давление диссоциации является мерой прочности оксида: чем меньше эта величина, тем прочнее оксид. Если металлы и их оксиды находятся в растворе, а не в свободном состоянии, то давление диссоциации зависит от активности растворенных веществ:



$$K_p = (p_{\text{O}_2} \cdot a_{[\text{Me}]}) / a_{(\text{MeO}_2)},$$

$$p_{\text{O}_2} = K_p (a_{(\text{MeO}_2)} / a_{[\text{Me}]}).$$

Если металл и его оксид находятся в стандартном состоянии, т.е. активности их могут быть приняты равными единице, то $p_{\text{O}_2} = K_p = p^\circ$. Таким образом, в общем случае справедливо равенство

$$p_{\text{O}_2} = p^\circ_{\text{O}_2} \cdot (a_{(\text{MeO}_2)} / a_{[\text{Me}]}),$$

т.е. давление диссоциации прямо пропорционально активности данного оксида в растворе и обратно пропорционально активности растворенного компонента.

2.3. Кинетика металлургических процессов

Кинетика металлургических процессов может быть рассмотрена как частный случай кинетики химических реакций. В металлургических агрегатах химические процессы осложняются протекающими одновременно процессами теплопередачи, передачи или подвода реагентов в зону реакции, искусственного или естественного перемешивания реагентов, искусственного отвода продуктов реакции и т.п. В общем случае процесс может быть представлен как состоящий из следующих стадий:

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

Каждую из стадий можно подразделить на ряд промежуточных стадий. Скорость процесса в целом v_{Σ} зависит от скорости протекания каждой стадии: v_1, v_2, v_3, \dots , т.е.

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

В каждом конкретном случае любая из этих стадий может лимитировать процесс в целом, если скорость ее протекания меньше, чем скорости других стадий. Если, например, скорость v_2 снизится до нуля, то значение $1/v_2$ возрастет до бесконечности, а скорость v_{Σ} уменьшится до нуля.

Скорость реакции веществ А, В, С, ... по закону действующих масс пропорциональна произведению их концентраций. Скорость реакции характеризуется уменьшением за единицу времени концентрации какого-либо из исходных веществ или конечных продуктов реакции. Например, скорость вступления в реакцию вещества А (скорость уменьшения его концентрации в единицу времени) выражается уравнением

$$-d[A]/dt = K[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \cdot [C]^{\gamma},$$

где K – константа скорости реакции; $[A], [B], [C], \dots$ – концентрации взаимодействующих веществ.

Знак «минус» показывает, что концентрация вещества А убывает со временем. Сумму величин α, β, γ называют порядком реакции.

Константа скорости реакции численно равна скорости реакции, если концентрация каждого из исходных веществ равна единице. Практически значения скоростей реакций, протекающих в реальных сталеплавильных процессах, значительно отличаются от значений, определенных в соответствии с законом действующих масс, т.к. приходится иметь дело с растворами и реакции в реальных условиях протекают, как правило, в гетерогенных, а не в гомогенных средах.

Влияние температуры на константу скорости химической реакции K следует из уравнения Сванте Августа Аррениуса:

$$K = K_0 \exp(-E/(RT)),$$

$$\ln K = -E/(RT) + B,$$

где K_0 – константа (так называемый предэкспоненциальный множитель константы скорости); E – энергия активации реакции (обычно определяется экспериментально); R – универсальная газовая постоянная.

2.4. Контрольные вопросы

1. Что характеризуют параметры G , H , S ?
2. Что определяет активность в растворе?
3. Какова связь константы равновесия с параметрами термодинамического процесса?
4. Какие термодинамические параметры характеризуют химическое сродство элементов?
5. Назовите основные стадии кинетики химических реакций.

3. ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛОВ И СПОСОБОВ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Все металлы делятся на две группы: черные и цветные.

К черным металлам относятся железо и его сплавы, а также марганец, ванадий и хром, т.к. их производство тесно связано с выплавкой железа и его сплавов.

Цветные металлы подразделяются на следующие группы:

1) тяжелые цветные металлы, которые делятся на основные (медь, никель, свинец, цинк, олово), играющие ведущую роль в народном хозяйстве, и младшие (кадмий, кобальт, мышьяк, сурьма, висмут, ртуть), которые производятся в значительно меньших, по сравнению с основными металлами, количествах;

2) легкие цветные металлы, которые также подразделяются на основные (алюминий, магний, титан, натрий) и младшие (бериллий, литий, барий, кальций, стронций, калий);

3) благородные металлы (золото, серебро, платина) и металлы платиновой группы (осмий, иридий, родий, рутений, палладий);

4) редкие металлы, подразделяющиеся на ряд групп: а) тугоплавкие (вольфрам, молибден, тантал, ниобий, цирконий, ванадий); б) рассеянные (таллий, галлий, германий, индий, рений, гафний, рубидий, цезий и др.); в) редкоземельные (лантан и лантаниды); г) радиоактивные (полоний,

радий, уран, торий, актиний, плутоний, нептуний) и остальные трансураниевые металлы.

Легкие цветные металлы отличаются от тяжелых величиной их плотности, г/см^3 . У первых она находится в пределах от 0,53 (Li) до 4,50 (Ti), у вторых – от 5,0...6,0 (As, Zn, Sb) до 13,6 (Hg).

Благородные (или драгоценные) металлы отличаются от других металлов малой химической активностью, они не соединяются непосредственно с кислородом.

В группу редких металлов отнесены такие металлы, которые в промышленности и технике применяются еще в относительно небольших количествах по сравнению с другими металлами вследствие того, что они редко встречаются в природе (собственно редкие металлы), находятся в очень рассеянном виде и добываются только как спутники других металлов из отходов их производства (рассеянные металлы) или очень дороги вследствие больших издержек производства, или еще мало изучены (редкоземельные металлы).

Радиоактивные металлы выделены в самостоятельную группу вследствие особых, присущих им радиоактивных свойств, которые используются, в частности, в атомной промышленности (уран, торий, плутоний и др.).

3.1. Классификация руд для получения металлов

Рудой называется такая горная порода, из которой данный металл может быть извлечен с экономической выгодой при определенной его концентрации в этой горной породе. Минимальное содержание металла в руде не остается постоянным, оно зависит от уровня развития техники в данной отрасли металлургии. Так, например, до недавнего времени медной рудой считалась такая горная порода, в которой содержание меди было более 1 %. Однако в связи с развитием методов обогащения этот промышленный минимум снизился до 0,5...0,8 %.

По химическому составу руды делятся на следующие виды:

- 1) самородные, в которых металлы присутствуют в свободном состоянии (золото, серебро, медь, платина);
- 2) окисленные, в которых металлы находятся в виде кислородных соединений, карбонатов или гидратов (Fe_2O_3 , PbCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$);
- 3) сульфидные, в которых металлы находятся в виде сернистых соединений (PbS , Cu_2S , NiS); грани сульфидных минералов обладают характерным металлическим блеском.

Руда не однородна по структуре и состоит из следующих минералов:

- 1) рудные минералы первого основного металла;
- 2) рудные минералы других основных металлов (полиметаллические руды), например свинцово-цинковые или медно-никелевые руды;

3) минералы-спутники основных рудных минералов (золото, серебро, редкие и рассеянные металлы), находящиеся отдельно или в твердых растворах с основными минералами. Например, постоянный спутник никеля – кобальт, иногда – платина и металлы платиновой группы; спутники свинца и цинка – кадмий, индий, таллий и другие редкие металлы;

4) основная масса руды – пустая порода (не содержащая ценных металлов), состоящая из кварца, силикатов, алюмосиликатов и других сложных минералов.

При переработке руды необходимо добиваться полного комплексного использования ее ценных составляющих. На многих металлургических заводах извлекают по 10...15 металлов, причем не только основных, но и металлов-спутников, а также другие ценные компоненты (сера, фосфор и др.).

3.2. Классификация металлургических процессов извлечения металлов из руд

Процессы, цель которых в конечном счете – извлечение металлов из руд или других материалов, называются металлургическими процессами.

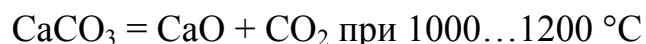
Все металлургические процессы разбиваются на две резко отличающиеся группы: пирометаллургические и гидрометаллургические процессы.

3.2.1. Пирометаллургические процессы

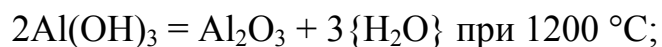
Эти процессы в большинстве случаев протекают при высоких температурах и часто с расплавлением материалов. Пирометаллургические процессы по температуре и по характеру принимающих участие фаз разделяются на две большие группы: обжиг и металлургическая плавка.

Обжиг – это металлургический процесс, который ведут при высокой температуре, но чаще даже без частичного расплавления фаз. Все процессы при обжиге проходят между твердыми и газообразными фазами при температурах порядка 500...1000...1200 °С. Процессы обжига делятся на следующие виды:

1) кальцинирующий обжиг (прокалка). Его цель – изменить химический состав тех рудных минералов, которые находятся в сырье. В нем протекают в основном реакции диссоциации. Такому обжигу подвергаются карбонаты:

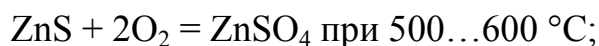


или гидраты окислов:

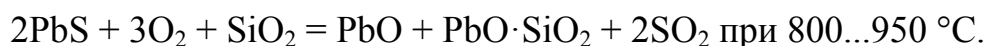


2) окислительный обжиг сульфидных руд и концентратов. Его цель – перевод сульфидов металлов в окислы (окислительный обжиг) или сульфаты (сульфатизирующий обжиг).

Например:



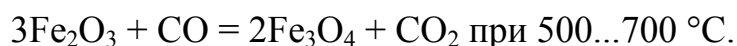
3) обжиг с агломерацией – процесс, при котором порошкообразный материал превращается в кусковой. Он осуществляется за счет рекристаллизации материала без образования жидкой фазы или за счет образования некоторого количества жидкой фазы, которая при застывании связывает (склеивает) частицы порошка в кусковой продукт:



Этот процесс применяется перед плавкой руды в шахтных печах;

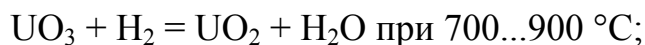
4) восстановительный обжиг, который делится на магнетизирующий и восстановительный.

Магнетизирующий обжиг железных руд:

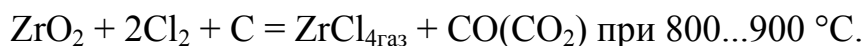


Этот вид обжига может применяться перед обогащением железных руд с целью перевода слабо магнитных соединений в сильно магнитные (Fe_3O_4);

Восстановительный обжиг, например UO_3 и U_3O_8 в UO_2 :



5) хлорирующий обжиг или хлорирование. Его цель – превратить окислы или сульфиды металлов в хлориды. Пример – хлорирование окиси циркония:



Получающийся при этом газообразный хлористый цирконий конденсируется затем при охлаждении в конденсаторе;

6) фторирующий обжиг или фторирование. Его цель – превратить окислы металлов во фториды, например:

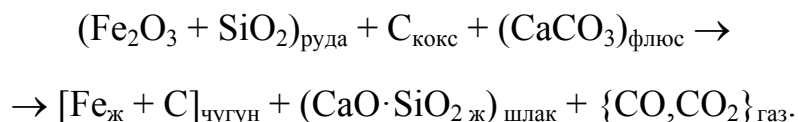


Металлургические плавки. В этих процессах жидкие фазы играют основную роль, но к ним относится не только расплавление. Metallургические плавки – это сложные процессы, сопровождающиеся многочисленными химическими превращениями. В них в общем случае исходные твер-

дые вещества реагируют между собой и с газообразной фазой, давая сумму жидких фаз и измененную газообразную фазу. Образовавшиеся жидкие фазы обладают малой взаимной растворимостью и поэтому разделяются. Металлургические плавки делятся на рудные и рафинировочные.

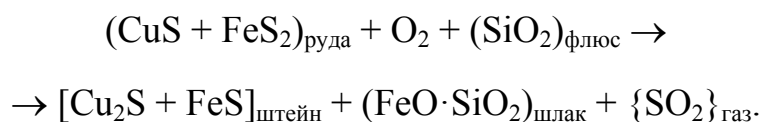
Рудные плавки. В них обработке подвергается руда или концентрат (сырой или подготовленный). По характеру протекающих химических реакций рудные плавки подразделяются на следующие виды:

- 1) восстановительная плавка, например доменный процесс:



Чугун и шлак – две жидкости, плохо растворяющиеся одна в другой – разделяются по плотности (вверху – шлак, внизу – чугун). С помощью восстановительной плавки получают свинец, олово;

2) окислительная концентрационная плавка. Ее цель – не получение металла в свободном виде, а перевод его в обогащенный продукт – штейн. Пример – плавка медных или никелевых руд на штейн:



Плавка ведется в присутствии воздуха. В результате получается медный штейн (сплав FeS и Cu₂S) с более высоким содержанием меди, чем в исходной руде, железистый шлак и газ. Штейн и шлак не растворимы один в другом и разделяются по плотности. Например, при плавке руды, содержащей 2...5 % меди, получают штейн с содержанием меди 20...25 %; следовательно, этот процесс – концентрационный и одновременно окислительный;

3) электролиз расплавленных солей (электролитическая плавка). В результате этого процесса получается металл в твердом или жидком состоянии. Электролизом расплавленных солей (хлоридов, фторидов, окислов и др.) можно получать в свободном виде любой металл;

- 4) металлотермические плавки;

5) реакционные плавки, основанные на взаимодействии сульфидов и окислов при нагревании.

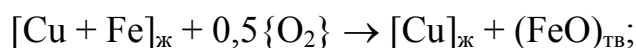
Рафинировочные плавки. Их цель – рафинирование металлов от примесей. При этом используют различия в свойствах основного металла и металлов примесей. Рафинировочные плавки имеют следующие разновидности:

1) ликвационное рафинирование. Оно основано на образовании и разделении по плотности двух фаз, из которых основная по количеству

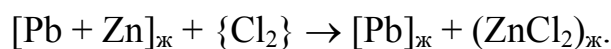
фаза – жидкая или твердая – состоит из рафинируемого металла. Примесь же концентрируется во второй (твердой или жидкой) фазе, не растворимой в основном металле. Например, медь плохо растворяется в расплавленном свинце при 350 °С и всплывает на его поверхность в виде твердого раствора свинца в меди;

2) дистилляционное рафинирование. Разделение металлов в этом процессе ведется на основе различия в давлениях паров металла и его примесей и осуществляется либо ректификацией, либо способом однократной дистилляции. Например, магний (температура кипения – 1107 °С) отгоняется от алюминия (температура кипения – 2500 °С) из их сплавов;

3) окислительное рафинирование. Оно основано на различном средстве к кислороду у основного металла и у примеси; например, железо как примесь окисляется в расплавленной меди при вдувании в нее воздуха, а образующаяся закись железа не растворяется в жидкой меди и всплывает на ее поверхность:

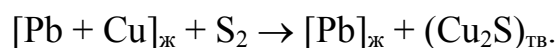


4) хлорное рафинирование. Этот процесс основан на различном средстве металла и примеси к хлору. Например, цинк можно отделить от свинца, пользуясь его большим средством к хлору:

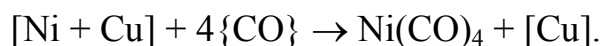


Образующийся хлорид цинка не растворяется в жидком свинце и всплывает на его поверхность;

5) сульфидирующие плавки. Эти процессы основаны на различном средстве металлов к сере; например отделение меди от свинца с помощью серы:



б) карбонильное рафинирование. Основано на образовании некоторыми металлами в специально подобранных условиях летучих соединений типа $\text{Me}(\text{CO})_n$; например отделение никеля от меди:

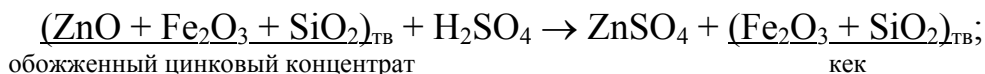


3.2.2. Гидрометаллургические процессы

Эти процессы протекают при температурах 10...300 °С на поверхности соприкосновения твердой и жидкой фаз. Гидрометаллургические процессы делятся на следующие виды:

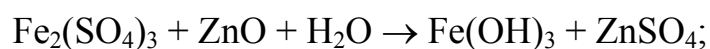
1) выщелачивание. В этом процессе металл из руды переводится в раствор с последующим отделением пустой породы. В качестве раствори-

телей применяют растворы кислот, щелочей и солей. Пример – растворение окиси цинка из обожженного цинкового концентрата в растворе серной кислоты с последующим отделением нерастворившихся остатков (кеков) от раствора отстаиванием и фильтрацией:

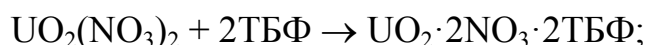


2) очистка растворов от примесей. Растворы содержат, помимо основного металла, и ряд примесей, перешедших в них при выщелачивании. Для очистки растворов от примесей применяют следующие процессы:

а) осаждение примесей реагентами, например осаждение примесей железа из сульфатных цинковых растворов окисью цинка:



б) экстракция органическими растворителями. Некоторые органические растворители обладают способностью растворять и одновременно образовывать с солями одних металлов комплексные соединения, не растворяя и не образуя их с солями других. Пример – экстракция азотно-кислого уранила трибутилфосфатом:



в) адсорбционные и ионообменные процессы с применением ионитов (синтетических смол). Некоторые смолы обладают способностью к обмену ионов H^+ , имеющихся в их составе, на некоторые катионы, находящиеся в растворе. Пример – извлечение урана из растворов ионообменными смолами:



г) кристаллизация, обычно в форме дробной кристаллизации, т.е. кристаллизации, повторенной многократно (в результате чего в одном конце цепи кристаллизаторов получают чистые кристаллы соли одного металла, а на другом конце – раствор примеси другого металла), например кристаллизационное разделение оксифторидов циркония и гафния, основанное на их различной растворимости в воде;

3) Осаждение металла из раствора в свободном виде. Для осаждения металла из раствора можно использовать один из следующих методов:

а) электролитическое осаждение из водных растворов;

б) цементацию – вытеснение одного металла из раствора другим;

в) восстановление газообразным (H_2 , CO , CH_4) или твердым восстановителем под давлением.

Перечисленные процессы не охватывают всех операций, которые осуществляются на металлургическом заводе. Есть еще ряд других процессов,

при которых не протекает никаких химических реакций, но они весьма важны. Это так называемые вспомогательные процессы:

- 1) транспортировка продуктов (твердых, жидких и газообразных);
- 2) смешение твердых продуктов с жидкими или твердых с твердыми;
- 3) сушка материалов;
- 4) брикетирование;
- 5) упаривание растворов;
- 6) пылеулавливание;
- 7) улавливание вредных или ценных газов и др.

3.3. Контрольные вопросы

1. На какие виды делятся руды по химическому составу?
2. Дайте характеристику основных пирометаллургических процессов.
3. Чем отличаются рудные плавки от рафинировочных плавков?
4. Какие виды гидрометаллургических процессов и условия их протекания применяют при получении металлов?

4. РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ ЛИКВАЦИИ И ФРАКЦИОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

4.1. Методы ликвации

Слово «ликвация» означает выплавление. При нагревании двух или нескольких веществ более легкоплавкое из них выплавляется и вытекает из более тугоплавких.

Под ликвационным рафинированием металлов подразумевают приемы удаления из металлов примесей, основанные на различии в температурах плавления разных веществ, образующихся в сплаве, на малой их взаимной растворимости и на различии в плотностях, которое обеспечивает разделение сплава на два слоя или более (расслаивание).

Ликвационные процессы протекают при нагревании чернового металла (выплавление) или охлаждении расплава (кристаллизация), к ним же относятся и некоторые процессы, проходящие при постоянной температуре.

В последнем случае образование второй фазы в расплавленном металле и расслаивание вызывается присадкой к черновому металлу других металлов, которые с примесями образуют тугоплавкие химические соединения, не растворяющиеся в рафинируемом металле.

Ликвация в той или иной степени наблюдается почти во всех сплавах, за исключением случаев, когда состав сплава совпадает с эвтектическим. При производстве сплавов и в литейном деле это явление приносит большой вред, т.к. нарушается однородность состава и свойств отливок и слитков.

Ликвация при охлаждении вызывается неодновременным затвердеванием различных составных частей сплава. Ввиду различия их плотностей ранее выкристаллизовавшаяся часть сплава собирается в верхних или нижних частях слитка. При достаточно медленном охлаждении расплава это явление может привести к его расслаиванию на два или несколько самостоятельных слоев. Очевидно, что ликвация сказывается тем сильнее, чем больше интервал между температурами начала и конца затвердевания сплава.

Таким образом, ликвационные процессы слагаются из двух стадий.

I стадия: образование из сплава гетерогенной системы с жидкими и твердыми фазами, что осуществляется одним из трех перечисленных выше способов (нагреванием, охлаждением, добавкой присадок). Указания на возможность осуществления того или иного ликвационного процесса, а также на количественные соотношения фаз, которые при этом могут быть получены, мы находим в диаграммах состояния соответствующих систем.

II стадия: разделение полученных в первой стадии двух веществ и получение двух самостоятельных продуктов, что достигается расслаиванием различных по плотности разделяемых веществ или применением несложных приспособлений (ковшей с дырчатым дном, фильтров), позволяющих отделить кристаллы от жидкости.

4.2. Методы перекристаллизации

Методы перекристаллизации, к которым относятся вытягивание монокристаллов из расплава (метод Чохральского) и нормальная направленная кристаллизация и зонная плавка (метод Пфанна), широко применяются в производстве полупроводниковых материалов, а также для получения металлов высокой чистоты. Обычно их применяют на конечной стадии очистки для удаления очень малого количества примесей.

В этих методах используется различие в растворимости примесей металла в твердой и жидкой фазах, а также медленная диффузия примесей в твердой фазе.

Метод нормальной направленной кристаллизации основан на том, что расплавленный металл затвердевает на одном конце, а примеси концентрируются в жидкой части слитка (возможно и обратное распределение), в результате чего получается слиток с изменяющимся содержанием примесей по всей его длине. Модификацией этого процесса является метод Чохральского для вытягивания монокристалла из расплавленного материала. Метод кристаллизации, при котором только небольшая расплавленная зона будет несколько раз перемещена вдоль слитка, причем содержание примесей в нем будет уменьшаться при каждом проходе зоны, называется зонной плавкой. В отличие от направленной кристаллизации или метода вытягивания, представляющих собой однократно осуществляемые опера-

ции, зонная плавка позволяет многократно повторять очистку металла от примесей.

Для характеристики возможной степени очистки металла от примесей методами кристаллизации из расплавов служит коэффициент распределения K , который равен отношению концентрации растворенной примеси в твердой фазе $C_{тв}$ к концентрации ее в жидкой фазе $C_{ж}$: $K = C_{тв}/C_{ж}$. Коэффициент распределения может изменяться от 0,001 до 10,000 и более. Различают равновесный и эффективный коэффициенты распределения.

Равновесный коэффициент распределения K определяется из бинарной равновесной диаграммы состояния и равен отношению отрезков, отсекаемых касательными к линии ликвидуса и солидуса на некоторой прямой, проведенной параллельно температурной оси. При близком расположении линий ликвидуса и солидуса величина K близка к единице, поэтому очистка такого металла кристаллизацией будет неэффективна. При малом содержании примесей линии ликвидуса и солидуса на диаграмме можно принять за прямые и коэффициент распределения в этом случае будет постоянной величиной, не зависящей от концентрации. При более высоком содержании примеси линии ликвидуса и солидуса искривляются и коэффициент не является постоянной величиной, т.к. зависит от содержания примеси.

Вследствие того что примесь не успевает диффундировать в основную часть жидкого металла (при быстро протекающей кристаллизации), вблизи зоны кристаллизации появляется слой жидкости, обогащенной примесью. Концентрация этой растворенной примеси $C_{ж}$ выше ее концентрации в основной части расплава. В этих неравновесных условиях отношение содержания примеси в твердой и жидкой фазе определяется эффективным коэффициентом распределения $K_{эф}$: $K_{эф} = C_{тв}/C_{ж}$. Он может быть вычислен по значению коэффициента диффузии примеси в жидком металле. В том случае, если примесь понижает температуру начала кристаллизации металла, коэффициент распределения $K < 1$, если повышает, то $K > 1$.

Распределение примеси C по длине слитка при направленной кристаллизации или при вытягивании, в зависимости от начальной концентрации C_0 и величины закристаллизовавшейся доли металла g , имеет вид:

$$C = KC_0(1-g)^{K-1}.$$

4.3. Метод вытягивания

Впервые вытягивание монокристаллов из расплавов было применено Чохральским в 1916 г. с целью очистки олова, свинца и цинка от примесей. Схема этого процесса представлена на рис. 4.1.

Если в тигель поместить расплавленный металл и опустить в него холодный металлический стержень в виде небольшого кристалла (см. рис. 4.1), который затем медленно поднимать, то на нем в первую очередь будет кристаллизоваться более тугоплавкая фаза.

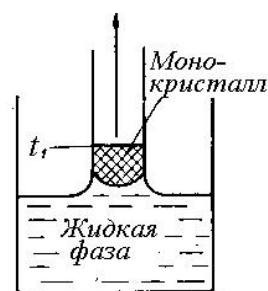


Рис. 4.1. Схема метода вытягивания монокристалла из расплава

На рис. 4.2 представлены части трех типов диаграмм состояния Me с примесью Me' .

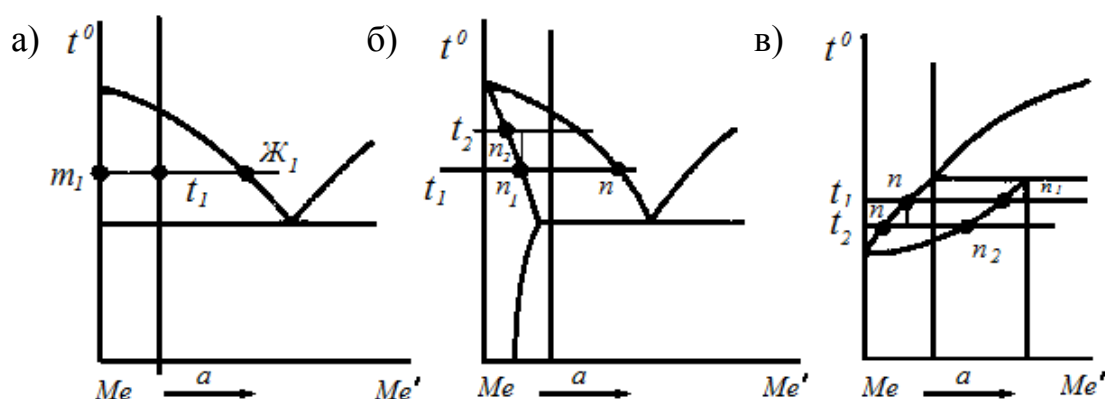


Рис. 4.2. Часть диаграммы состояния системы Me – чистая фаза, Me' – примесь:

- а – эвтектический тип диаграммы (без образования твердого раствора);
- б – тип диаграммы с образованием твердого раствора, когда примесь Me' понижает температуру кристаллизации чистой фазы Me ;
- в – тип диаграммы, когда примесь Me' повышает температуру кристаллизации чистой фазы Me

Например, из сплава a (см. рис. 4.2, a) будет кристаллизоваться чистый металл Me в виде монокристалла (фаза m_1), а примесь Me' будет оставаться в жидком расплаве (фаза $ж_1$). Так как примеси концентрируются в жидкой фазе вблизи зоны кристаллизации, то для понижения концентрации в этой зоне целесообразно перемешивать жидкость (например, индукционным током). Можно организовать и непрерывный процесс вытягивания из расплавленной ванны чистого монокристалла. Обычно операции вытягивания проводят в высоком вакууме при тщательном регулировании скорости и температуры процесса. Операцию с чистым металлом повторяют несколько раз, в результате чего получают металл очень высокой чистоты. Этот метод применяют для получения особо чистых кремния и германия. Чаще всего метод вытягивания монокристаллов из расплава проводят из металла или полупроводника, предварительно очищенного зонной плавкой. При отсутствии образования твердых растворов между

Me и Me', т.е. при чисто эвтектическом типе диаграммы состояния, этот метод дает высокую степень очистки.

Если основной металл образует с примесью твердый раствор (см. рис. 4.2, б), то эта примесь распределяется между обеими фазами: n_1 (кристаллами Me) и n – жидкой фазой с коэффициентом распределения $K = n/n_1$. Для данного типа диаграммы состояния $K < 1$, т.к. $n > n_1$.

Полученные методом вытягивания при температуре t_1 кристаллы состава n_1 для лучшей очистки повторно вытягивают при более высокой температуре t_2 с получением более чистых кристаллов состава n_2 и т.д.

Когда твердый раствор обогащен примесью, а жидкость бедна ею (см. рис. 4.2, в), что наблюдается при перитектическом типе диаграммы состояния, при вытягивании примесь переходит в твердую фазу n_1 , а жидкость ею обедняется (фаза n). В этом случае коэффициент распределения $K > 1$, т.к. $n_1 > n$.

Для получения более чистой жидкости состава n_2 операцию вытягивания загрязненных кристаллов с жидкостью состава n повторяют, но при более низкой температуре t_2 .

4.4. Рафинирование металлов ректификацией

Ректификацией называется такой процесс разделения двух компонентов, когда перегонку проводят в форме непрерывного противоточного процесса, в котором операции дистилляции и конденсации отдельных фаз (фракций) многократно повторяются.

Ректификация позволяет разделять компоненты с весьма близкими температурами кипения. Если при дистилляции образующиеся фазы сохраняют одно и то же направление движения, то при ректификации поток жидкости (сконденсированных паров), который называется флегмой, направляется навстречу поднимающемуся потоку паров, благодаря чему между ними происходит массо- и теплообмен. Этот метод позволяет получать металлы высокой чистоты.

4.5. Рафинирование цинка от свинца и кадмия

Процессы однократной дистилляции дают хорошие результаты в том случае, когда велика разность в давлениях паров обоих металлов. Если эта разность небольшая или требуется получить очень чистые материалы, то применяют метод ректификации, например при рафинировании цинка от кадмия и свинца (температура кипения цинка – 907 °С, кадмия – 767 °С, свинца – 1740 °С).

Однократной дистилляцией можно достаточно хорошо отделить свинцовую фазу от цинка, но цинковая фаза при этом от свинца очищается плохо.

В черновом цинке, полученном восстановлением обожженного цинкового концентрата, содержится 2...3 % свинца Pb и до 0,3...0,4 % кадмия Cd. Содержание около 0,5 % Cd делает цинк хрупким; в марках коррозионностойкого цинка содержание кадмия должно быть менее 0,002 % и свинца – менее 0,005 %.

Ректификацию осуществляют в колоннах (рис. 4.3), которые собирают из 35...40 тарелок (рис. 4.4). Каждая тарелка представляет собой плоский сосуд с отверстием в дне, что позволяет парам металлов при нагревании подниматься вверх по колонне, а жидкой фазе – переливаться вниз, попадая на нижележащую тарелку.

На этой тарелке жидкий раствор встречается с поднимающимся паром, который пробулькивает через раствор. При соприкосновении со стекающей жидкостью пары частично конденсируются и отдают ей часть скрытой теплоты; жидкость же частично испаряется и частично переливается вниз (см. рис. 4.4). Нижнюю часть колонны подогревают газами или электричеством.

Таким образом, температура по высоте колонны повышается сверху вниз. Исходный разгоняемый сплав непрерывно поступает на тарелку в средней части колонны. В колоннах на тарелках поддерживают определенный температурный режим. Если исходный сплав состоит из цинка и кадмия, то пары, обогащенные кадмием, вместе с цинком будут подниматься вверх по колонне и попадать на более холодные тарелки, а жидкость будет стекать вниз на более нагретые тарелки. Пары, попавшие на лежащую выше тарелку, частично конденсируются (при этом из пара конденсируется преимущественно высококипящий компонент); жидкость же, перелившись на лежащую ниже тарелку, частично испаряется (испаряется преимущественно низкокипящий компонент). Поэтому стекающая жидкость обога-

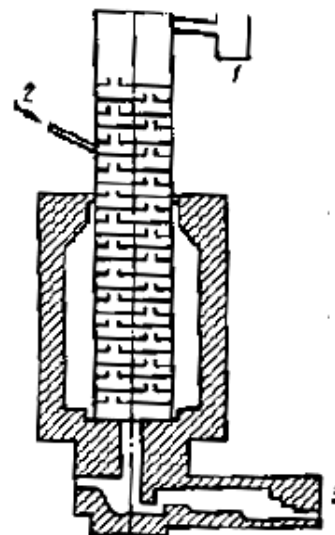


Рис. 4.3. Схема ректификационной колонны для рафинирования цинка от кадмия: 1 – конденсатор; 2 – исходный сплав; 3 – рафинированный металл

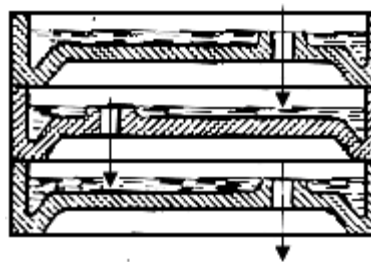


Рис. 4.4. Схематическое изображение тарелки

щается высококипящим компонентом (цинком), а поднимающиеся пары – низкокипящим компонентом (кадмием).

В результате из колонны выходят пары, содержащие 40...50 % кадмия. Здесь осуществляется принцип противотока, часто используемый в металлургии и в химической промышленности при разделении фаз. Конечная парообразная фаза, поднимаясь вверх, попадает в конденсатор. При этом часть конденсата, называемого флегмой, подается на верхнюю тарелку колонны для обеспечения нормальной работы верхней ее части. Практически сначала цинк и кадмий отделяются от свинца в отдельной колонне при более высокой температуре, а затем кадмий отделяется от цинка в другой колонне при более низких температурах. В первой колонне, служащей для рафинирования цинка от свинца, температура в низу колонны порядка 1200 °С, в средней части – 900 °С и в верхней части – 800 °С. Во второй колонне, служащей для отгонки кадмия от цинка, в нижней части колонны поддерживается температура 900 °С, в средней – 750 °С и в верхней – 650 °С. Таким образом, обе стадии процесса протекают примерно при постоянном давлении и с переменной температурой, близкой к температурам кипения сплавов на каждой тарелке.

4.6. Основные положения способов разгонки

Разгонка применяется для разделения или очистки компонентов жидких (дистилляция или перегонка) и твердых смесей (возгонка или сублимация). В металлургии эти процессы обычно протекают при внешнем давлении, близком к атмосферному, причем под внешним давлением здесь понимается сумма парциальных давлений газов и неконденсирующихся паров в системе: $p_{\text{внешн}} = \sum p_{\text{газ}} + \sum p_{\text{пар}}$.

Однако обычные процессы разгонки иногда оказываются малоэффективными или вообще неприемлемыми (разложение или взаимодействие продуктов разгонки с печной атмосферой и футеровкой, высокие температуры процесса, трудности в его конструктивном оформлении и т.п.). В этих случаях используются особые виды разгонки:

- 1) разгонка в вакууме;
- 2) экстракционная перегонка;
- 3) разгонка с паром (газом)-носителем.

Из них наибольшее применение в пирометаллургии, особенно в последние 15...20 лет, получила вакуумная разгонка; к числу перспективных методов относится также экстракционная перегонка.

4.6.1. Разгонка в вакууме

В этом процессе перегонка (дистилляция, ректификация) или возгонка (сублимация) осуществляется при пониженном внешнем давлении, которое в таких случаях называют остаточным.

По величине остаточного давления в системе различают три режима вакуумной разгонки:

1) вязкостный режим, отвечающий вязкому (диффузионному) режиму истечения пара. Согласно молекулярно-кинетической теории газов, условием реализации такого режима является выполнение неравенства

$$\delta \ll l,$$

где δ – длина свободного пробега молекул остаточных газов; l – геометрические размеры разгонного аппарата (расстояние между поверхностями испарения и конденсации);

2) молекулярно-вязкостный (промежуточный) режим истечения пара. Его характеристика – выполнение равенства $\delta \approx l$;

3) молекулярный режим, при котором выполняется неравенство $\delta \gg l$. В этом случае частицы пара (молекулы или атомы) на пути из испарителя в конденсатор движутся прямолинейно, не сталкиваясь с частицами остаточных газов.

Для промышленных вакуум-разгонных аппаратов, используемых в металлургии, молекулярному режиму отвечает остаточное давление воздуха менее 10^{-4} мм рт. ст., молекулярно-вязкостному – $10^{-2} \dots 10^{-4}$ мм рт. ст., вязкостному – более 10^{-2} мм рт. ст.

Наибольшая скорость разгонки (испарения) достигается при молекулярном режиме. Для случая испарения или возгонки (сублимации) индивидуальных веществ скорость процесса v при молекулярном режиме описывается уравнением, выведенным Лэнгмюром из молекулярно-кинетической теории газов:

$$v_{\text{исп/возг}} = \alpha p_{\text{нас}} (M_n / (2\pi RT))^{1/2} = 0,0583 \alpha p_{\text{нас}} (M_n / T)^{1/2}, \quad (4.1)$$

где α – коэффициент Лэнгмюра, учитывающий неполноту испарения и конденсации ($\alpha \leq 1$); $p_{\text{нас}}$ – давление насыщенного пара вещества; T – температура испарения (возгонки); M_n – молекулярная масса вещества в паровой фазе; R – универсальная газовая постоянная.

Если испаряемый или возгоняемый продукт обладает при температуре конденсации заметным давлением насыщенного пара, то вместо $p_{\text{нас}}$ в уравнение (4.1) подставляют разницу давлений ($p_{\text{нас1}} - p_{\text{нас2}}$).

В процессах разгонки собственно вакуумирование – чисто кинетический фактор, т.е. оно сказывается непосредственно лишь на увеличении скорости процесса. Термодинамические же характеристики разгоняемого

объекта, в частности парциальное давление пара компонентов, практически не меняются (если не изменяется температура процесса).

Влияние внешнего давления на давление насыщенного пара индивидуальных веществ описывается следующими уравнениями:

$$p_{\text{нас}} = p_{\text{нас}}^0 e^{p_{\text{внеш}} V/(RT)}$$

или

$$\ln(p/p^0) = p_{\text{внеш}} V/(RT),$$

где $p_{\text{нас}}$ – давление насыщенного пара вещества в присутствии других газов с давлением $p_{\text{внеш}}$; $p_{\text{нас}}^0$ – давление насыщенного пара при отсутствии газов ($p_{\text{внеш}} = 0$); V – мольный объем вещества.

Расчеты показывают, что с переходом от испарения при атмосферном давлении к абсолютному вакууму давление насыщенного пара металлов изменяется, например от 0,26 % (цезий) до 0,003 % (вольфрам).

Важнейшая особенность перегонки металлургических расплавов в вакууме – это преимущественно поверхностный характер процесса испарения. Это связано с тем, что при температурах вакуумной дистилляции для образования кипящего слоя значительной глубины необходимо поддержание высоких градиентов температуры в ванне, обычно не достижимых в реальных условиях (порядка сотен и более градусов на сантиметр).

Возникновение градиентов концентрации и температуры в толще разгоняемого расплава в свою очередь приводит к снижению скорости разгонки и степени разделения компонентов, т.к. поверхностный слой расплава (у границы раздела жидкость – пар) обедняется более летучими компонентами, а температура этого слоя снижается.

К недостаткам вакуумной перегонки относятся также периодичность процесса и дополнительные эксплуатационные расходы на вакуумное оборудование.

Скорость процесса вакуумной перегонки определяется следующими параметрами:

- 1) природой и составом расплава;
- 2) температурой испарения и конденсации;
- 3) остаточным давлением (для немоллекулярного режима);
- 4) условиями отвода пара из испарителя в конденсатор;
- 5) условиями тепло- и массообмена в поверхностном слое (градиенты температуры и концентраций, состояние поверхности испарения).

Механизм вакуумной дистилляции при немоллекулярном режиме истечения пара представляется состоящим из четырех стадий:

- 1) поступление летучих компонентов из глубинных слоев расплава к поверхности испарения. Если не применяют искусственное перемешивание расплава, то этот процесс носит диффузионно-конвекционный характер;

2) собственно парообразование: фазовый переход первого рода $ж \rightarrow п$;

3) перемещение (миграция) молекул пара из зоны испарения к поверхности конденсации. В первом приближении это движение можно рассматривать как неизотермическую диффузию молекул пара в разреженном газе;

4) собственно конденсация пара: фазовый переход $п \rightarrow ж$ или $п \rightarrow т$.

Согласно общим кинетическим представлениям, скорость процесса, состоящего из нескольких последовательных стадий, определяется скоростью протекания наиболее медленной стадии.

Результаты опытов и кинетических расчетов вакуумной дистилляции некоторых сплавов (алюминиевых, свинцовых и магниевых) свидетельствуют о том, что в начале разгонки лимитирующей обычно является третья, а затем первая стадия процесса.

4.6.2. Экстракционная перегонка

Этот процесс используется для разделения компонентов растворов (расплавов), обладающих близкими значениями летучести в условиях перегонки, т.е. когда степень (коэффициент) разделения близка к единице.

При экстракционной перегонке повышение эффективности (степени) разделения компонентов достигается введением в разгоняемый расплав химически активной добавки. Роль добавки сводится к тому, чтобы изменить в нужную сторону термодинамические активности компонентов в расплаве и тем самым изменить их летучести.

Так, если в двухкомпонентный расплав А – В добавить третий компонент С, понижающий, допустим, термодинамическую активность компонента А (a_A) и не изменяющий термодинамическую активность компонента В (a_B), то отношение равновесных парциальных давлений p_B/p_A возрастет и эффективность разделения компонентов перегонкой соответственно увеличится. Такие добавки называются селективными.

Наиболее эффективно, однако, введение в расплав неселективных добавок, изменяющих термодинамические активности не одного, а нескольких (в нашем примере – обоих) компонентов. При этом желательно, чтобы активности более летучих компонентов возрастали, а менее летучих – убывали.

Таким образом, при экстракционной перегонке в первую очередь принимается во внимание изменение термодинамических характеристик расплава, а вызванное этим изменение кинетики процесса рассматривается как следствие.

Теория экстракционной перегонки и методика выбора добавок применительно к металлургическим расплавам еще не разработаны. Поэтому сами добавки и условия проведения процесса подбирают пока

полуэмпирически. При этом подборе используют предварительные критерии: растворимость добавки в расплаве, ее химическое сродство к компонентам и летучести добавки и компонентов расплава при температуре разгонки. Для строгого выбора добавки и теоретического расчета эффективности разделения необходимо знать термодинамические характеристики исследуемой системы.

Экстракционную перегонку можно проводить при атмосферном давлении и в вакууме. Пример вакуумной экстракционной перегонки – процесс разделения магния и цинка из конденсатов после добавки в них экстрагирующей добавки – кремния.

4.7. Контрольные вопросы

1. Чем отличаются рафинирование металлов методом ликвации и методом перекристаллизации?
2. Какие металлы и почему можно рафинировать методами ректификации?
3. Чем отличаются процессы разгонки и экстракционной перегонки?

5. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

5.1 Механизм и термодинамика окисления примесей

На различном сродстве металлов к кислороду основан ряд металлургических процессов окислительного рафинирования металлов от примесей, раскисление металлов (т.е. удаление из металла растворенного в нем окисла или кислорода), металлотермическое получение металлов из окислов.

Во всех этих процессах приходится иметь дело с двумя фазами: металлической и шлаковой, равновесием между шлаком и металлом и, как его следствием, пределами выгорания примесей при окислительном рафинировании, извлечением металла и примесей в металлическую фазу в металлотермических процессах, степенью раскисления металла и т.д.

Метод окислительного рафинирования металлов – один из основных методов огневого рафинирования цветных и черных металлов. Этим способом рафинируют черновую медь, свинец, олово, некоторые сплавы цветных металлов, чугуны и ферросплавы.

Метод окислительного рафинирования осуществляют чаще всего продувкой воздуха или кислорода через расплавленную металлическую ванну или окислением поверхности ванны. В некоторых случаях применяют присадку окислов, легко отдающих свой кислород, главным образом окислов самого рафинируемого металла.

В процессе рафинирования окислившиеся примеси в виде свободных или ошлакованных окислов всплывают на поверхность металлической

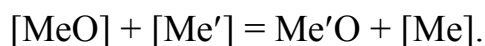
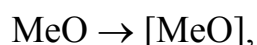
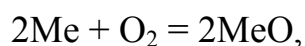
ванны, откуда и удаляются. Некоторая часть образующихся окислов, обладающих высоким давлением паров при температуре процесса, улетучивается частично или полностью (As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO и т.д.).

Таким образом, окислительное рафинирование металлов состоит из двух основных стадий:

- 1) окисление примесей;
- 2) отделение образовавшихся окислов от металлической ванны ликвацией или улетучиванием.

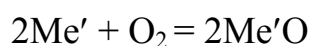
Окислительное рафинирование основано на большем сродстве примесей к кислороду (при условиях рафинирования) по сравнению с рафинируемым металлом. Однако для успеха окислительного рафинирования одной разницы в сродстве к кислороду не достаточно; окислившаяся примесь в ряде случаев все же остается в расплавленной ванне рафинируемого металла. Это можно объяснить, прежде всего, растворимостью окислов в металлической ванне, затем – образованием между окислами примесей и окислами рафинируемого металла соединений, растворимых в ванне, и, наконец, малой разностью в плотности окисла примеси и рафинированного металла, что затрудняет всплытие.

При окислении металлической ванны воздухом сначала окисляется рафинируемый металл с образованием окисла MeO , который растворяется в расплавленной ванне и отдает свой кислород тем примесям (Me'), которые обладают большим сродством к кислороду. Таким образом, процесс протекает по уравнениям



Реакция окисления рафинируемого металла Me происходит на поверхности раздела пузырьков воздуха и металлической ванны. Образующийся здесь окисел MeO может растворяться в металлической ванне, разнося кислород во все ее точки.

Прямое окисление примесей кислородом воздуха по уравнению



происходит лишь в степени, пропорциональной содержанию примесей в металле, т.е. в очень небольшой степени.

Основная реакция процесса окислительного рафинирования металлов – это обратимая реакция



протекающая в расплавленном металле как растворителе. При каждой данной температуре существует равновесие между MeO , Me' , $\text{Me}'\text{O}$ и Me при определенных их концентрациях в соответствующих фазах с константой равновесия K_C :

$$K_C = ((\text{Me}'\text{O}) \cdot [\text{Me}]) / ([\text{MeO}] \cdot [\text{Me}']), \quad (5.1)$$

где K_C – константа равновесия, выраженная через концентрации; $(\text{Me}'\text{O})$ – концентрация окисла примеси в шлаке; $[\text{MeO}]$, $[\text{Me}']$ – концентрации соответствующего металла и окисла в расплавленной металлической ванне.

Для случаев разбавленных растворов уравнение (5.1) достаточно точно. При концентрированных растворах константа равновесия не остается постоянной с изменением концентраций компонентов, а в известных пределах также изменяется. В этом случае константу равновесия необходимо выразить через активности.

При окислительном рафинировании металлов мы имеем дело с разбавленными растворами, причем концентрация растворителя Me в процессе рафинирования изменяется весьма незначительно и в выражении константы может быть принята как постоянная величина. Следовательно, при $a_{\text{Me}} = \text{const}$ получаем уравнение

$$K = a_{\text{Me}'\text{O}} / (a_{\text{MeO}} \cdot a_{\text{Me}'}), \quad (5.2)$$

где $a_{\text{Me}'\text{O}}$ – активность $\text{Me}'\text{O}$; a_{MeO} – активность MeO ; $a_{\text{Me}'}$ – активность Me' ; K – константа равновесия, выраженная через активности.

Из уравнения (5.2) следует, что активность примеси $[\text{Me}']$, остающейся в ванне, выражается уравнением

$$a_{\text{Me}'} = a_{\text{Me}'\text{O}} / (K \cdot a_{\text{MeO}}),$$

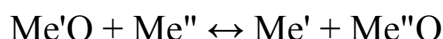
т.е. при прочих равных условиях активность $[\text{Me}']$ является функцией активностей MeO в металлической ванне и функцией активностей $\text{Me}'\text{O}$ в шлаке.

Окислительное рафинирование будет тем успешнее, чем больше активность окисла рафинируемого металла MeO в самом металле и чем меньше активность окисла примеси в шлаке.

В случае же нерастворимости MeO в Me , например при рафинировании свинца, окислительное рафинирование будет протекать медленнее, причем примеси в ванне в этом случае окисляются по реакции между двумя фазами: жидкой металлической ванной и жидкими или твердыми частями MeO , взвешенными в ванне.

Из ряда примесей, присутствующих в металлической ванне при окислительном рафинировании, в первую очередь должны окисляться примеси с меньшим давлением диссоциации при данных условиях температуры и концентраций. Если из двух примесей Me' и Me'' окисел первой

обладает большим давлением диссоциации, а окисел второй – меньшим и окислилась именно первая примесь, то в металлической ванне реакция



должна идти слева направо.

В первом приближении, если отвлечься от влияния концентраций, порядок выгорания примесей будет соответствовать порядку расположения их по величине нормального сродства или стандартной величины свободной энергии реакций окисления. При еще большем приближении этот порядок будет соответствовать порядку расположения примесей по величине теплового эффекта образования окислов, отнесенного к 1 моль кислорода при 25 °С. В результате всех окислительных процессов в ванне в первую очередь должны появляться окислы примесей с наибольшим тепловым эффектом образования. Однако в ряде случаев это упрощенное правило не соблюдается.

В зависимости от концентраций порядок выгорания примесей может изменяться. Влияние концентрации примесей на порядок их выгорания становится яснее при графическом изображении зависимости давлений диссоциации $\text{Me}'\text{O}$ и $\text{Me}''\text{O}$ от концентрации Me' и Me'' в ванне (рис. 5. 1).

На диаграмме (см. рис. 5.1) видно, что у Me'' сродство к кислороду больше, чем у Me' , т.к. давление диссоциации окисла $\text{Me}''\text{O}$ меньше, чем окисла $\text{Me}'\text{O}$ при равных концентрациях (например C_1). В этом случае сначала будет выгорать Me'' , а потом Me' .

Однако при концентрации Me' , равной C_1 и концентрации Me'' , равной C_2 , давления диссоциации обоих окислов будут равны p_1 , поэтому оба металла будут окисляться одновременно.

При концентрации Me' , большей C_1 , например C , и при концентрации Me'' , равной или меньшей C_2 , давление диссоциации $\text{Me}''\text{O}$, очевидно, будет больше, чем давление диссоциации $\text{Me}'\text{O}$, поэтому в этом случае в первую очередь должен окисляться Me' , несмотря на то что нормальное сродство к кислороду у него меньше, чем у Me'' . Это является причиной того, что при достаточно высокой концентрации примеси с малым сродством к кислороду окисляться в первую очередь может именно она.

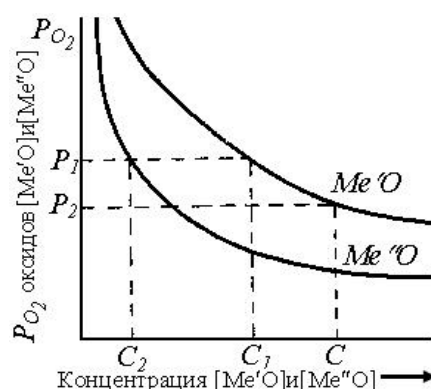


Рис. 5.1. Зависимость давления диссоциации окислов от концентрации Me и Me' в металлической ванне при постоянной температуре

Обычно выгорают сразу все примеси, но в различной степени, с преобладанием окисления примесей с большим сродством к кислороду.

Это объясняется тем, что давление диссоциации окисла в этих случаях зависит и от активности (концентрации) их в шлаках согласно уравнению

$$p_{\text{O}_2/\text{Me}'\text{O}} = a_{\text{Me}'\text{O}}^2 / (K \cdot a_{\text{Me}'})$$

Для наиболее полного удаления примесей из металла при окислительном рафинировании шлак, собирающийся по мере рафинирования на поверхности ванны и обогащающийся окислами примесей, необходимо удалять, нарушая таким образом равновесие и заставляя реакции протекать в сторону окисления примесей.

При равновесии давления диссоциации окислов всех примесей и основного металла становятся равными, следовательно, можно записать соотношение

$$p_{\text{O}_2}^{1/2} = a_{\text{Me}'\text{O}} / (K' \cdot a_{\text{Me}'}) = a_{\text{Me}''\text{O}} / (K'' \cdot a_{\text{Me}''}) = a_{\text{Me}'''\text{O}} / (K''' \cdot a_{\text{Me}'''})$$

которое и выражает равновесие между металлом и шлаком и распределение примесей между ними в процессах окислительного рафинирования. Природа каждого из металлов примесей находит свое отражение в величине константы K' , K'' , K''' .

Константы K' , K'' , K''' тем больше, чем меньше растворимость примеси в основном металле, чем больше растворимость окисла примеси в шлаке и меньше давление диссоциации окисла или чем больше нормальное сродство металла-примеси к кислороду.

С другой стороны, чем больше эта константа, тем, согласно общему уравнению равновесия, меньше должна быть остаточная концентрация металла-примеси в рафинируемом металле.

Влияние растворимости металла-примеси в основном металле можно показать на следующем примерном расчете. Предположим, что Me' мало растворим в основном металле и состояние насыщения наступает при его концентрации, равной 0,01 мольной доли, при этом его активность будет равна единице. Отсюда $a_{\text{Me}'} = 1 = \gamma \cdot 0,01$, т.е. $\gamma = 100$ (здесь γ – коэффициент активности примеси Me').

Если Me'' хорошо растворим в основном металле, то его коэффициент активности γ_1 близок к единице ($\gamma \approx 1$).

Сравним теперь при прочих равных условиях ($a_{\text{Me}'\text{O}} \approx a_{\text{Me}''\text{O}}$ и $K' \approx K''$) отношение остаточных концентраций Me' и Me'' при равновесии:

$$a_{\text{Me}'\text{O}} / (K' \cdot 100[\text{Me}']) = a_{\text{Me}''\text{O}} / (K' \cdot 1[\text{Me}''])$$

Отсюда $Me''/Me' = 100$, т.е. в результате рафинирования концентрация мало растворимой примеси Me' оказалась только из-за этого свойства в 100 раз меньше, чем концентрация хорошо растворимой примеси Me'' .

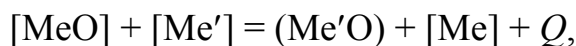
Таким образом, примесь удаляется из металла тем полнее, чем больше ее нормальное сродство к кислороду, чем меньше ее растворимость в рафинируемом металле и чем больше растворимость окисла примесей в шлаке. Согласно этому, все примеси распределяются между металлом и шлаком: примеси с большим сродством к кислороду в большей степени концентрируются в шлаковой фазе, а примеси с малым сродством к кислороду – в металлической фазе.

В ходе выгорания примесей концентрации их постепенно понижаются, а по достижении равновесия остаются постоянными.

Общий ход кривой выгорания примесей во времени представлен на рис. 5.2.

Влияние температуры на предел окисления примесей, т.е. равновесную концентрацию примеси, качественно определяется по правилу Ле Шателье.

Реакция окислительного рафинирования экзотермична:



где Q – тепловой эффект реакции.

Повышение температуры сдвигает равновесие влево, в сторону более высоких остаточных концентраций примесей, т.е. повышение температуры отрицательно отражается на результатах рафинирования.

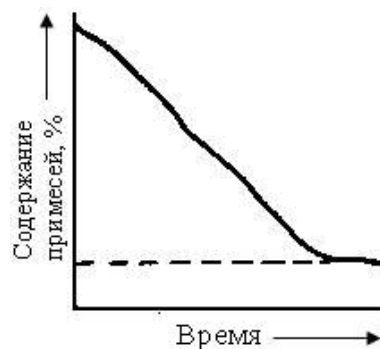
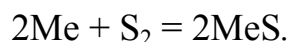


Рис. 5.2. Ход кривой выгорания примесей во времени при окислительном рафинировании меди

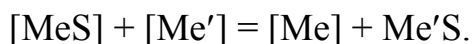
5.2. Рафинирование металлов с помощью серы

Рафинирование металлов с помощью серы применяют для удаления примесей, обладающих большим сродством к сере по сравнению с основным металлом. При добавке элементарной серы к расплавленному металлу в первую очередь образуется сульфид основного металла, сульфиды же примесей образуются в той степени, в которой эти примеси содержатся в сплаве:



После этого сульфид основного металла, растворяясь в основном металле, вступает во взаимодействие с примесями. В результате этого в

соответствии с нормальным сродством металлов к сере и их активностями в сплаве образуются сульфиды примесей:



Образующиеся сульфиды примесей всплывают на поверхность металлической ванны вследствие их малой растворимости в металле и меньшей плотности. Реакция сможет идти в правую сторону в том случае, если при данных активностях (концентрациях) давление диссоциации сульфида основного металла больше давления диссоциации сульфида примеси, т.е. при выполнении неравенства

$$p_{\text{S}_2/\text{MeS}} > p_{\text{S}_2/\text{Me}'\text{S}}.$$

Давление диссоциации MeS находится в зависимости от концентрации MeS и Me. Давление диссоциации сульфидов примесей (Me'S) в случае нерастворимости их в основном металле изменяется по уравнению

$$p_{\text{S}_2/\text{Me}'\text{S}} = K_{\text{Me}'\text{S}} / a_{\text{Me}'\text{S}}^2.$$

В процессе рафинирования концентрация MeS в ванне поддерживается постоянной или падает, а активность (концентрация) примеси Me' уменьшается. Поэтому $p_{\text{S}_2/\text{MeS}}$ остается постоянной или падает, а $p_{\text{S}_2/\text{Me}'\text{S}}$ увеличивается, и при некотором соотношении активности (концентрации) [Me'] и MeS в ванне наступает равенство давлений диссоциации обоих сульфидов, т.е. равновесие. При равновесии выполняются равенства

$$p_{\text{S}_2/\text{MeS}} = p_{\text{S}_2/\text{Me}'\text{S}},$$

$$\Delta G^\circ = 0.$$

Вопрос о том, в каком порядке будут удаляться примеси, если их несколько, решается, в зависимости от нормального сродства примесей к сере с одной стороны и в зависимости от концентрации металлов в ванне с другой стороны.

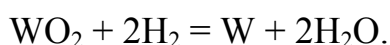
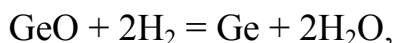
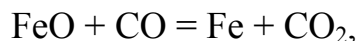
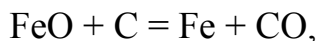
5.3. Контрольные вопросы

1. Каков механизм окислительного рафинирования в многокомпонентном растворе металлов?
2. В каких случаях используют серу для рафинирования металлов?
3. Чем определяется порядок удаления примесей из расплавов?

6. ОСНОВНЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В СВОБОДНОМ ВИДЕ

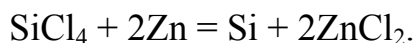
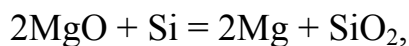
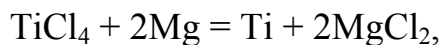
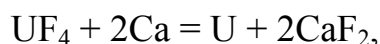
Основные методы получения металлов можно разделить на следующие группы:

1) восстановление окислов металлов углеродом, водородом или другими газами (окисью углерода, метаном):



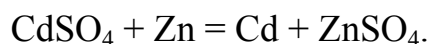
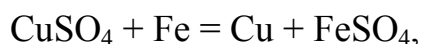
По этим реакциям получают железо, олово, свинец, никель, цинк, вольфрам, молибден и другие металлы;

2) металлотермические реакции (восстановление одного металла другим), часто идущие с выделением большого количества тепла. По этим реакциям можно получать химически менее активные металлы, применяя в качестве восстановителя более активные металлы:



По реакциям этого типа получают многие редкие и редкоземельные металлы;

3) вытеснение одних металлов другими из водных растворов солей (цементация):



Таким путем можно получать индий, галлий, серебро, золото, медь, кадмий и другие металлы;

4) электролитическое разложение расплавленных солей. Электролизом расплавленных солей можно выделить любой металл. Но этот процесс применяют в тех случаях, когда другие способы не дают возможности получить металл в свободном виде:



На катоде: $Mg^{2+} + 2e = Mg$; на аноде: $2Cl^- - 2e = Cl_2$.
Реакция протекает при $730\text{ }^\circ\text{C}$ в расплаве $NaCl + KCl + MgCl_2$.
Другой пример:



На катоде: $2Al^{3+} + 6e = 2Al$; на аноде: $3O^{2-} - 6e = 3/2O_2$.

Реакция разложения глинозема протекает в расплаве $Al_2O_3 + Na_3AlF_6$ при $950\text{ }^\circ\text{C}$.

Таким путем получают также кальций, литий, бериллий, натрий, цирконий, титан и некоторые другие металлы;

5) электролитическое разложение солей в водном растворе:



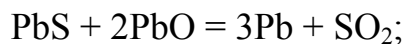
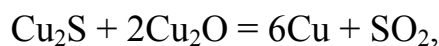
Таким путем получают цинк, кадмий, индий, медь, кобальт и другие металлы;

б) разложение (диссоциация) непрочных соединений:

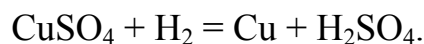


Таким путем получают металлы высокой чистоты;

7) получение металлов реакционной (горновой) плавкой:



8) восстановление солей в водных растворах (водородом, окисью углерода, метаном) под давлением в щелочной или кислой среде, например:



Таким путем можно получить медь, никель, кобальт, золото, серебро и другие металлы.

6.1. Вакуум-термическое восстановление металлов

Этот метод восстановления металлов получил промышленное применение в производстве магния, кальция, бария и ряда других легких и редких металлов.

Основное сырье при вакуум-термическом восстановлении металлов – их окислы (MeO , Me_mO_n), реже – галогениды (хлориды и фториды) и сульфиды металлов. В качестве восстановителей используют химически активные металлы или сплавы, а также кремний, углерод и их соединения с металлами (карбиды и силициды). Наибольшее распространение получили металло- и силикотермический способы восстановления.

Рассмотрим преимущества вакуум-термического восстановления:

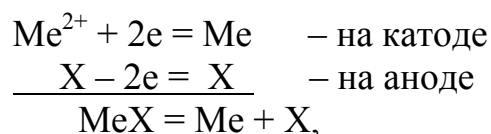
- 1) значительное снижение температуры процесса (нередко на 500...700 °С);
- 2) повышение выхода (извлечения) и чистоты восстановленного металла;
- 3) почти полное исключение взаимодействия реагентов с печной атмосферой, что особенно важно при получении химически активных металлов;
- 4) повышение технической культуры производства и улучшения санитарно-гигиенических условий труда.

По причинам физико-химического характера, рассмотренным ниже, вакуум-термическое восстановление особо эффективно в производстве относительно летучих и химически активных металлов, обладающих высоким сродством к кислороду и азоту.

Недостатки процесса: неуниверсальность, сравнительно невысокая производительность и сложность конструкции аппаратов для восстановления, дополнительные эксплуатационные расходы.

6.2. Получение металлов электролизом расплавленных солей

Электролитическое получение металлов основано на разложении солей или окислов под действием постоянного тока по реакции разряда катионов на катоде и анионов на аноде.



где X – кислород, галлоиды и т.д.

Для разряда иона необходимо приложить разность потенциалов между электродом и слоем прилегающего к нему электролита. Эта разность потенциалов называется электродным потенциалом (e_k – катодный потенциал и e_a – анодный потенциал). Для разложения соли необходимо приложить к электродам электролитной ванны определенное напряжение, минимальное значение которого называется напряжением разложения E_p , причем напряжение разложения равняется алгебраической разности анодного и катодного потенциалов:

$$E_p = e_a - e_k.$$

Напряжение разложения определяется силой химических связей между металлом и металлоидом, зависящей от температуры электролита, концентрации ионов в электролите и природы электродов.

Начало разложения соли выражается на экспериментальной кривой зависимостей силы тока I от напряжения на электродах ванны e резким скачком тока при достижении определенного напряжения (рис. 6.1). До этого резкого скачка тока разложение соли еще не наблюдается. Резкий подъем кривой соответствует моменту начала разложения соли (окисла).

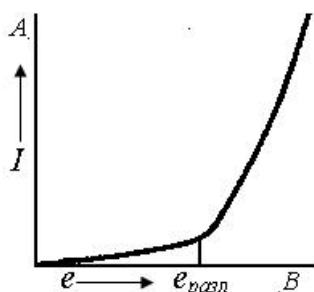


Рис. 6.1. Кривая зависимости тока от напряжения на электродах ванны

Напряжение, измеряемое на электродах ванны, больше алгебраической суммы $(e_a - e_k)$, т.к. оно расходуется не только на электрохимическое разложение соли, но и на преодоление суммы омических сопротивлений ΣIr электролита, электродов, подводящих шин, контактов, а также на преодоление электродвижущей силы поляризации, возникающей вследствие понижения концентрации катиона у катода, аниона у анода и перенапряжения:

$$E_{\text{ванны}} = (e_a - e_k) + \Sigma Ir + e_{\text{пол.}}$$

Напряжение разложения соли является минимальным напряжением на ванне, когда выполняется равенство

$$\Sigma Ir + e_{\text{пол.}} = 0,$$

т.е. когда $E_{\text{ванны}} = e_a - e_k$ (рис. 6.2). На рис. 6.2 изображено падение напряжения в ванне от клеммы анода до клеммы катода. Наклонные участки кривой падения напряжения соответствуют омическим сопротивлениям (два участка на подводящих проводах к аноду и катоду и один – в электролите), а скачкообразные падения напряжения соответствуют анодному и катодному потенциалам.

Электродный потенциал разряда ионов зависит от концентрации и температуры (уравнение Нернста):

$$e = e_0 + (RT/(nF)) \ln(a_{[\text{Me}]^{n+}}/a_{[\text{Me}]})$$

где e_0 – нормальный или стандартный электродный потенциал разряда иона при концентрации его в металлической фазе, равной единице, т.е. при насыщенном растворе $[\text{Me}] = 1$ и активности (концентрации) иона этого металла в электролите, равной единице: $(\text{Me}^{n+}) = 1$; R – универсальная газовая постоянная; F – число Фарадея, равное $96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; $a_{[\text{Me}]^{n+}}$ – активность ионов данного металла в электролите; e – электродный потенциал разряда иона при его концентрации, равной C ; n – валентность иона; $a_{[\text{Me}]}$ – активность данного металла в металлической фазе на катоде.

Напряжение разложения соли зависит от прочности химических связей, которые нужно разрушить, а значит, оно связано со свободной энергией образования соли из элементов и может быть вычислено по термодинамическому потенциалу образования соли ΔG° из элементов по формуле

$$-\Delta G^\circ = qE,$$

где $q = nF$ – количество электричества, расходуемое на выделение одного грамм - атома металла с валентностью n ; E – напряжение разложения.

Вместе с тем,

$$\Delta G = RT \ln K' - RT \ln K$$

или

$$\Delta G = RT \ln K' - \Delta G^\circ,$$

так как

$$\Delta G^\circ = RT \ln K.$$

Величина константы равновесия K при электролизе (разложении соли) равна:

$$K = 1/K_1,$$

где

$$K_1 = a_{[Me]_{мет}} / a_{(Me^{n+})_{эл}},$$

$$K'_1 = a'_{[Me]_{мет}} / a'_{(Me^{n+})_{эл}}.$$

Следовательно, напряжение E складывается из двух величин, которые включают стандартные условия (ΔG°) и исходные условия ($RT \ln K'$). Получаем, что на разложение соли при электролизе влияет стандартная величина сродства металла к хлору, фтору или другому элементу, а также исходные активности (концентрации) металла и соли. Обычно электролизу подвергается не чистая соль, а смесь солей, т.к. какую-либо другую соль берут в качестве растворителя или для понижения температуры плавления

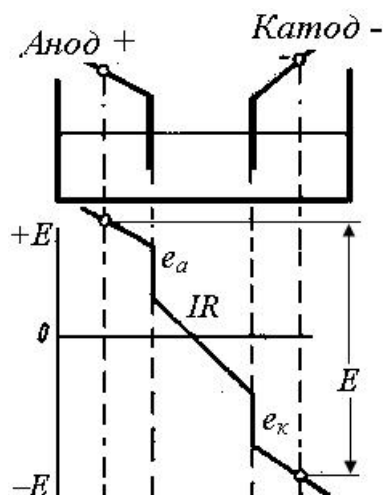


Рис. 6.2. Схематическое изображение падения напряжения в ванне от клеммы анода до клеммы катода

электролита. Растворитель и солевые добавки должны иметь большую величину напряжения разложения, чем основная соль. В качестве электролита при электролизе редких металлов из хлоридных и фторидных солей служат соли щелочных или щелочноземельных металлов, т.к. хлориды этих металлов, имея большую величину напряжения разложения, не выделяются на катоде и не загрязняют основной металл.

В случае образования на катоде жидких или твердых растворов металлов катодный электродный потенциал будет зависеть также и от концентрации выделяемого металла в катодном металле, в результате чего между электролитом и катодным металлом возникает равновесие, приводящее к распределению всех присутствующих металлов между электролитом и металлической фазой, осаждаемой на катоде, в соответствии с величиной их сродства к металлоиду и концентрациями в электролите:

$$Ka_{(Me)^{n+}}/a_{[Me]} = K'_1 a_{(Me')^{n+}}/a_{[Me']} = K'_2 a_{(Me'')^{n+}}/a_{[Me'']} = K'_i a_{(Me_i)^{n+}}/a_{[Me_i]}. \quad (6.1)$$

В уравнении (6.1) природа металла отражена в величине K – константы равновесия. Согласно этому уравнению, металлы с большей величиной сродства к металлоиду (Cl_2 , F_2 , O_2) в большей степени будут концентрироваться в солевой фазе (электролите) и значение K для них – малая величина, и наоборот: металлы, обладающие малой величиной сродства к металлоиду, в большей степени будут выделяться на катоде и K для них – величина большая. Количество выделяющегося (восстанавливающегося) на катоде металла определяется законом Фарадея:

$$m = C/\tau$$

или в практической форме:

$$m_1 = K_m C/\tau,$$

где m – количество выделяющегося металла на катоде; I – сила тока; C – электрохимический эквивалент, кг/Кл; τ – время, с.

В практических условиях имеют место потери тока и $m_1 < m$. Отношение $m_1/m = K_n$ называется коэффициентом использования тока.

6.3. Контрольные вопросы

1. Какие газы используют при получении железа? Приведите примеры реакций.
2. Когда осуществляют металлотермическое восстановление оксидов? Назовите основные реакции.
3. Какие металлы получают электролизом из расплавленных солей? Приведите примеры процессов электролиза.

4. Какие преимущества имеет вакуум-термическое восстановление металлов?

5. Чем определяется напряжение разложения при электролизе расплавленных солей?

7. ШЛАК И ЕГО ФУНКЦИИ В МЕТАЛЛУРГИИ

Под шлаками в металлургии подразумевают сплавы различных окислов, образующих между собой те или иные химические соединения, а также твердые и жидкие растворы и эвтектические смеси.

Помимо окислов, в шлаках могут содержаться соли, попадающие туда из пустой породы, или специально вводимые, например фтористый кальций CaF_2 , хлористый натрий, сульфаты и др.

Основная функция металлургических шлаков заключается в том, чтобы вывести из печи пустую породу, отделив ее таким образом от продуктов плавки (металла, штейна и др.).

При рудных плавках количество шлаков в большинстве случаев превышает количество металла или промежуточного продукта (штейна) по массе и тем более – по объему.

В особенности это относится к плавкам руд цветных металлов, при которых количество шлака по массе в несколько раз превосходит количество металла или штейна.

Помимо основной своей функции, металлургические шлаки выполняют еще ряд других не менее важных функций:

1) Шлаки являются такой средой, в которой протекают весьма важные для процесса химические реакции. В некоторых случаях основные процессы получения металлов протекают именно в шлаках. Например, при свинцовой восстановительной плавке силикаты свинца, растворенные в шлаках, восстанавливаются из них газами и твердым углеродом (коксом); при этом величина потерь металлов в шлаках в значительной степени зависит от полноты протекания этих реакций.

2) В шлаках осаждаются капли металла или штейна, обеспечивая тем самым степень отделения металлической части шихты от пустой породы и определяя одну из основных форм потерь металлов в шлаках – механические потери от недостаточно полного отстаивания.

3) Шлаки и их состав определяют в основном ту максимальную или минимальную температуру, которую можно получить в каждом данном случае в печах шахтного типа.

4) Шлаки, входя во взаимодействие с металлической ванной при выплавке и рафинировании металлов и сплавов, определяют результат этого рафинирования и концентрацию примесей в металле.

5) Иногда шлаки являются не отбросами, а основным продуктом плавки, содержащим главный металл, отделяемый таким путем от примесей, концентрирующихся в других продуктах.

6) Шлаки являются цементирующим веществом в процессах агломерации руд и концентратов. Например, при спекании свинцовых концентратов или медных порошковых руд для шахтной плавки образующиеся при спекании легкоплавкие шлаки цементируют зерна шихты при последующем охлаждении агломерата.

7) Шлаки, покрывая металл даже тонкой пленкой, защищают его от насыщения газами печной атмосферы или окисления.

8) Шлаки при осуществлении электрометаллургических процессов служат элементами сопротивления.

Из этого перечня функций, которые выполняют шлаки, вытекает и то разнообразие требований, которые предъявляются к физическим и химическим свойствам шлаков в различных случаях. В одних процессах требуются шлаки по возможности легкоплавкие, в других, наоборот, необходима высокая и вполне определенная температура плавления, например в доменном процессе или при производстве ферросплавов. В одних случаях шлаки по своей химической природе должны быть кислыми, в других – наоборот, основными и т.д.

Некоторые окислы играют в шлаках роль только кислотных или только основных окислов, другие окислы являются амфотерными.

Немалое влияние на металлургические свойства шлаков (прежде всего, на температуру плавления и вязкость) оказывает присутствие в них растворенных сульфидов, хлоридов и других солей, а также газов, особенно SO_2 .

Влияние растворенных в шлаке газов на понижение его вязкости и температуры плавления – явление, аналогичное понижению точки замерзания воды, наблюдаемому при растворении в ней газов (SO_2 , CO_2 , воздуха и т.д.). Кроме того, многие газы являются для шлаков минерализаторами, вызывая их кристаллизацию (или плавление) при более низкой температуре. Аналогичное явление понижения вязкости расплава при растворении в нем газов наблюдается в изверженных горных породах; в некоторых случаях присутствие газов понижает температуру плавления изверженных пород и шлаков на $100\text{...}150\text{ }^\circ\text{C}$.

7.1. Состав шлаков, химические соединения в шлаках

Окислы, входящие в шлак, можно разделить на три основные группы:

1) кислотные (SiO_2 , P_2O_5 , SO_3). Они соответственно с основными окислами образуют следующие соли: силикаты (соли SiO_2), фосфаты (соли P_2O_5), сульфаты (соли SO_3);

2) основные (Na_2O , CaO , MgO , FeO , PbO , Cu_2O , BaO), образующие с кислотными окислами соответствующие соли;

3) аморфные, которые при недостатке кислоты и избытке основания играют роль основания. И наоборот: например, Al_2O_3 с основаниями образует алюминаты, с кремнеземом – силикаты; ZnO с основаниями дает цинкаты, с кислотными окислами – соли соответствующих кислот.

Силикаты – главные компоненты шлаков в цветной и черной металлургии. Двуокись кремния образует ряд кремневых и поликремневых кислот, солями которых являются силикаты, содержащиеся в шлаках. Общая формула для всех кремневых кислот $n\text{SiO}_2 - m\text{H}_2\text{O}$ и, соответственно, силикаты выражаются формулой $n\text{SiO}_2 - m\text{MeO}$. Такая форма записи химических соединений показывает, какое количество того и другого окисла входит в данное химическое соединение. В металлургии стехиометрические соотношения характеризуются степенью (или коэффициентом) кислотности или степенью основности. Степень кислотности n определяется как отношение числа атомов кислорода, связанных с кремнием в кремнеземе, к числу атомов кислорода, связанных в основные окислы:

$$n = \text{O}_{\text{SiO}_2} / \text{O}_{\Sigma\text{MeO}}$$

В зависимости от степени кислотности шлаки называют:

1) моносилкатами, у которых $n = 1$. К ним относятся $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$. В ряде случаев некоторые моносилкаты, независимо от их состава, обладают близкими свойствами (температура плавления, вязкость и др.);

2) бисилкатами, у которых $n = 2$. К ним относятся $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$; $0,5\text{CaO} \cdot 0,5\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$;

3) трисилкатами и т.д.

Возможна и дробная степень кислотности, выраженная любым числом от $n = 0,5$ до $n = 5$: $n = 1,5$ (полуторные), $n = 0,5$ (субсиликаты). Для вычисления степени кислотности шлака по его составу, выраженному в процентах (по массе), нужно сначала пересчитать эти проценты на молекулярные, выразить состав шлака стехиометрической формулой, а затем вычислить степень кислотности.

Силикаты с кислотностью, близкой к единице, обладают низкой вязкостью и температурой плавления, а силикаты с кислотностью $n = 2,5 \dots 3,0$ – высокой температурой плавления и высокой вязкостью. Таким образом, свойства шлаков меняются в зависимости от их степени кислотности. При вычислении кислотности силикатного шлака Al_2O_3 и другие амфотерные окислы в расчет не принимаются.

Степень основности или основностью шлака называется отношение числа молей основных окислов к числу молей кремнезема. Например, для составов $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{FeO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $0,5\text{FeO} \cdot 1,5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ степень основности равна 2; для состава $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$; $0,5\text{FeO} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ она равна 0,5.

7.2. Плавкость шлаков и явление переохлаждения

При снятии кривых охлаждения расплавленных чистых металлов или большинства чистых солей температура с течением времени падает до тех пор, пока не будет достигнута температура плавления $T_{пл}$. В этот момент освобождающаяся скрытая теплота кристаллизации (плавления) задерживает падение температуры и на диаграмме время – температура появляется горизонтальный участок. По окончании кристаллизации и превращения жидкости в твердое тело температура вновь начинает падать. Однако во многих случаях из-за явления переохлаждения жидкое состояние вещества сохраняется при медленном охлаждении и ниже температуры кристаллизации до некоторого момента, после которого наступает бурное выделение кристаллов с повышением температуры до точки плавления, т.е. до горизонтального участка кривой.

Склонность вещества к переохлаждению связана, прежде всего, с его вязкостью в расплавленном состоянии. Большая вязкость затрудняет перестройку расположения атомов из состояния жидкого тела в правильные кристаллические решетки твердого тела и задерживает тем самым установление равновесия, соответствующего данной температуре.

Большой склонностью к переохлаждению и перегреванию обладают кислые силикаты и сам кремнезем ввиду их высокой вязкости в расплавленном состоянии. Склонность силикатных сплавов, главным образом кислых, к переохлаждению настолько велика, что даже при сравнительно медленном охлаждении многие из них не кристаллизуются совсем вплоть до застывания, давая в результате аморфное тело – стекло.

Кривая охлаждения таких силикатов представляет собой непрерывно падающую линию без заметных термических эффектов с постепенным повышением вязкости до тех пор, пока она не достигнет величины, свойственной твердым телам.

Шлаки, застывающие в стекло, обладают высокой вязкостью в расплавленном состоянии; наоборот, большинство основных шлаков менее вязки и при затвердевании кристаллизуются.

Силикаты в значительной степени способны также подвергаться и перегреву, что не наблюдается у металлов, причем равновесия между твердой и жидкой фазами не наступает и в этом случае, как и при переохлаждении. С этим связано и то, что силикаты в большинстве случаев не обнаруживают определенной точки плавления и переход из твердого состояния в жидкое совершается у них на протяжении некоторого температурного интервала. Особенно отчетливо это наблюдается при расплавлении стекловидных тел. Стекло при нагревании постепенно размягчается, делается тестообразным и, наконец, жидким и текучим.

Различные силикаты обнаруживают различную склонность к переохлаждению и перегреванию, поэтому на кривых охлаждения и нагревания момент кристаллизации у некоторых силикатов обнаруживается более или менее отчетливо. Это наблюдается в том случае, если благодаря достаточной скорости кристаллизации количества освобождающейся скрытой теплоты будет достаточно для поддержания температуры охлаждающегося сплава, постоянной в течение некоторого измеримого промежутка времени.

У других силикатов с малой скоростью кристаллизации, наоборот, горизонтальный участок кривой выражен настолько неясно, что затрудняет сколько-нибудь точное экспериментальное определение температуры плавления и затвердевания силиката. В этом случае для характеристики плавкости шлаков приходится пользоваться методами определения различных условных точек, связанных главным образом с изменением степени деформации при постепенном нагревании какого-либо тела правильной формы, изготовленного из испытываемого силиката, например пирамидки (конуса), бруска на двух опорах и пр.

Для шлаков, так же как и для огнеупорных материалов, принято различать температуру начала размягчения и температуру плавления, определяемые как начало и конец интервала плавления на кривой охлаждения или нагревания шлака.

Для кислых силикатных сплавов с большим содержанием SiO_2 (бисиликатов, трисиликатов и т.д.) интервал между точкой начала размягчения и температурой полного расплавления больше, чем для основных силикатов. Графически эта зависимость изображена на рис. 7.1. Величина этого интервала весьма сильно сказывается на «гидравлических» свойствах шлака и его поведении в печи и в желобах.

Шлак с большим интервалом размягчения образует толстые корки со сравнительно большим слоем тестообразной массы при переходе от жидких текучих слоев к затвердевшим и неподвижным. И наоборот: шлаки с малым интервалом размягчения дают переходную зону очень небольшой величины, и корки получаются тонкими. Шлаки первого типа легко налипают на железный лом, вытягиваясь в длинные нити; шлаки второго типа почти не вытягиваются в нити, легко отрываясь.

Одним из основных методов исследования температур плавления и кристаллизации шлаков в настоящее время считается термический анализ,

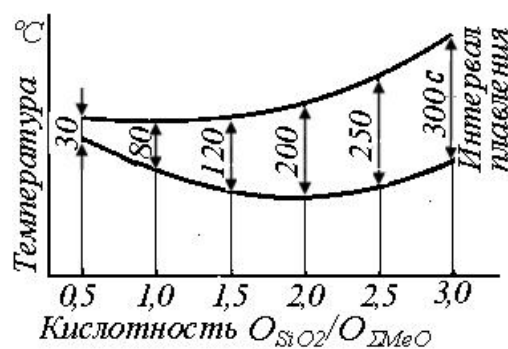


Рис. 7.1. Интервалы размягчения шлаков (по Мостовичу)

закрывающийся в их расплавлении и снятии кривых охлаждения при достаточно медленном понижении температуры и определении на кривых охлаждения остановок и перегибов, связанных с точками превращения в системе (появления твердых фаз), а также метод определения электропроводности шлаков. На основании этих кривых строят соответствующую диаграмму состояния системы. Для исследования диаграмм состояния широко применяют пирометр Н. С. Курнакова с автоматической дифференциальной записью.

Определенной температурой плавления в двух- и многокомпонентных системах обладают лишь химические соединения и эвтектики. Во всех же остальных случаях имеется лишь определенный интервал между началом появления твердых фаз, т.е. началом кристаллизации температуры по линии ликвидуса, и исчезновением жидких фаз по линии солидуса. Шлак, как уже говорилось выше, еще сохраняет свою подвижность и текучесть при температурах, расположенных несколько ниже линий ликвидуса, и теряет их при температурах, значительно больших температуры полного затвердевания.

При быстром охлаждении шлака кристаллизация твердых фаз из него не успевает проходить и шлак сохраняет текучесть, переохлаждаясь почти до полного затвердевания.

Однако уже полностью расплавленный шлак, т.е. шлак при температуре выше линии ликвидуса, может и не обладать еще достаточно низкой вязкостью, необходимой для металлургических операций.

Таким образом, диаграмма состояния шлаковой системы, полученная термическим анализом, не дает еще возможности полностью судить о плавкости шлака и его металлургических свойствах: необходимы также данные о его вязкости при разных температурах.

Металлургические шлаки при застывании образуют стекловидные и кристаллические тела в зависимости от состава и вязкости шлака и скорости его охлаждения. Быстрое охлаждение способствует образованию стекловидных шлаков, медленное – кристаллических шлаков с разной степенью кристаллизации.

Затвердевшие шлаки по микроструктуре обычно классифицируют на следующие группы:

- 1) стекловидные (в изломе однородные, блестящие, гладкие);
- 2) фарфоровидные (в изломе матовые, с заметным количеством кристаллов, но с еще большим количеством стекла);
- 3) камневидные (мелкокристаллические с малым количеством стекла);
- 4) крупнокристаллические (с крупными, хорошо выраженными кристаллами).

Для металлургии наибольший интерес представляют свойства шлаков в расплавленном состоянии, а также явления, сопровождающие переход шлаков из твердого состояния в жидкое и обратно.

Однако по кристаллической структуре затвердевшего шлака и составу отдельных кристаллических образований зачастую можно судить о свойствах и составе шлака в расплавленном состоянии. Чем более стекловиден затвердевший шлак, тем большей вязкостью он обладает в жидком состоянии при одинаковых условиях охлаждения. Присутствие в закристаллизованном шлаке тех или иных соединений дает возможность до известной степени судить о наличии в расплавленном шлаке химических соединений, определяющих химические свойства жидкого шлака.

Переохлажденные шлаковые расплавы, находясь в неустойчивом состоянии, обладают стремлением к переходу в кристаллическое состояние, причем скорость кристаллизации определяется следующими параметрами:

- 1) числом центров кристаллизации, возникающих в растворе в единицу времени, которое характеризует способность веществ к кристаллизации;
- 2) линейной скоростью кристаллизации.

Способность к кристаллизации шлака является функцией температуры и, очевидно, при температуре выше точки плавления она равна нулю, а при очень низких температурах из-за подвижности частиц также приближается к нулю. Таким образом, способность к кристаллизации достигает максимальной величины при некоторой средней температуре: для шлаков эта температура обычно на 100... 200 градусов ниже температуры плавления.

Скорость роста кристаллов также является функцией температуры. При температуре плавления она равна нулю, затем при охлаждении она возрастает до некоторого максимума, в большинстве случаев остающегося постоянным на протяжении некоторого температурного интервала, и, наконец, при более низкой температуре вновь падает почти до нуля.

В зависимости от соотношения скоростей этих двух процессов расплав закристаллизовывается в мелкокристаллическое или в крупнокристаллическое тело.

7.3. Контрольные вопросы

1. Что такое шлак и как он образуется в металлургических процессах?
2. Каковы основные функции шлаков в процессах производства металлов?
3. На какие группы делятся металлургические шлаки? Приведите примеры.

4. Что такое основность и кислотность шлаков? Какое влияние они оказывают на свойства шлаков?
5. Чем определяется способность кислых шлаков к стеклованию?
6. Как влияет кислотность шлака на интервал размягчения?

8. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ЖЕЛЕЗА, ЧУГУНА И СТАЛИ

8.1. Основные понятия

Железо и его сплавы – сталь и чугун – это основа конструкционных материалов, без них невозможна современная цивилизация.

Железо. Под железом понимают химический элемент и металл, содержащий от 99,8 до 99,9 % Fe, остальное – примеси. Более чистое железо произвести очень трудно. Химический элемент железо является металлом и имеет кристаллическое строение. Чистое железо в природе не встречается, оно связано с другими элементами в соединения (оксиды, сульфиды, карбонаты и др.). Порядковый номер железа в периодической системе элементов Д. И. Менделеева – 26, молярная масса – 55,85 г. Железо обладает валентностью +2 и +3. Плотность железа – 7,874 г/см³.

Сталь. Сталью называют сплав на основе железа, содержание которого в сплаве выше, чем содержание любого другого металлического (Mn, Cr, Ni, W, Mo и др.) или неметаллического (C, Si, S и P) элемента, а содержание углерода не превышает 2,14 %. Некоторые марки хромсодержащих сталей могут содержать более 2,14 % углерода.

В стандартах развитых стран насчитывается около 2000 марок стали, при этом почти 1500 марок относятся к категории специальных.

В российских стандартах каждая марка стали имеет обозначение, состоящее из букв и цифр. Первые две цифры указывают среднее содержание углерода в сотых долях процента. Каждый элемент обозначают присвоенной ему буквой (табл. 8.1), а цифры после них отражают среднее содержание элемента в процентах.

Таблица 8.1

Элемент	Буква	Элемент	Буква	Элемент	Буква	Элемент	Буква
Mn	Г	Si	С	Cr	Х	Ni	Н
Mo	М	W	В	Al	Ю	Ti	Т
N	А	V	Ф	Cu	Д	Nb	Б
Zr	Ц	Co	К	–	–	–	–

Пример 1: Сталь 30ХСА содержит в среднем 0,30 % С, около 1 % Cr; около 1 % Si. Буква А, написанная в конце, означает, что это сталь высококачественная, она содержит менее 0,025 % S и менее 0,025 % P. Буква А,

написанная в начале марки, означает, что эта сталь относится к классу автоматных сталей. Буква А, написанная в середине марки, означает элемент азот.

Чугун. Чугуном называют сплав на основе железа, содержащий более 2,14 % углерода и другие элементы. Чугун обладает хорошими литейными свойствами и высокой износостойкостью, но является хрупким материалом: его нельзя ковать, он не выдерживает резких ударов. Чугун как конструкционный материал используют в виде отливок (станины, блоки цилиндров, радиаторы водяного отопления и др.), однако основную массу чугуна перерабатывают в сталь.

8.2. Исходные материалы для производства железа, чугуна и стали

К исходным материалам относятся:

- 1) железосодержащие материалы: железные руды, стальной и чугуновый лом (скрап);
- 2) топливо и восстановители: кокс, уголь, мазут, природный газ;
- 3) добавочные материалы: известняк, известь, ферросплавы (легирующие материалы).

Процессы получения железа, чугуна и стали протекают при высоких температурах, поэтому металлургические агрегаты имеют огнеупорную футеровку и водяное или пароиспарительное охлаждение.

8.2.1. Железные руды

Железными рудами называют горные породы, переработка которых с целью извлечения железа экономически выгодна на данной стадии развития техники. В руде всегда присутствуют оксиды Si, Al, Ti, P, Ca, Mg, Na, K, которые образуют пустую породу. Оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 относят к кислым, а оксиды CaO, MgO, Na_2O , K_2O – к основным шлакообразующим компонентам.

Существует множество сортов железных руд, отличающихся типом химического соединения железа, присутствием сопутствующих элементов, родом пустой породы и др. К наиболее важным сортам руд относятся следующие сорта.

Магнетит, магнитный железняк. В этой руде железо представлено главным образом оксидом железа Fe_3O_4 . Эти руды имеют высокое содержание железа (до 60...70 %) и почти не содержат примесных элементов. В самом оксиде Fe_3O_4 содержится 72,4 % Fe. Пустая порода руды обычно кислая. В магнетите железо и кислород прочно связаны между собой, эта руда относится к классу трудно восстанавливаемых.

Гематит, красный железняк. В этих рудах железо представлено оксидом Fe_2O_3 , они также имеют высокое содержание железа (55...60 %) и низкое содержание фосфора и серы. Пустая порода либо кремнеземистая, либо глиноземистая. Красный цвет руды вызван оксидом железа Fe_2O_3 , содержание железа – 70 %. В красном железняке связь железа с кислородом менее прочная, поэтому его относят к легко восстановимым рудам.

Бурый железняк. В этих рудах железо представлено водными оксидами: лимонитом $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или гетитом $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Бурый железняк образуется при выветривании и окислении руд других типов. Пустая порода глинистая или кремнеземистая. Лимонит наиболее широко распространен в земной коре, однако эти руды бедные (37...55 % железа). Они характеризуются повышенным содержанием фосфора (0,5...1,5 %).

Сидерит, шпатовый известняк. Железо в этих рудах представлено карбонатом FeCO_3 . Сидерит содержит 30...40 % железа. Это сравнительно легко восстанавливаемая железная руда. Сидерит имеет второстепенное значение в металлургии железа, чугуна и стали.

Промышленно используемым является также минерал **ильменит** FeTiO_3 , встречающийся в сочетании с магнетитом. Руды, в которых преобладает ильменит, называют **титаномагнетитами**.

Железистые кварциты. В этих рудах оксиды железа достаточно тесно связаны или смешаны с кремнеземом.

8.2.2. ФЛЮСЫ

Флюс – это материал, используемый в металлургических процессах при выплавке чугуна и стали для образования шлака определенного состава, физических свойств (температуры плавления и хорошей текучести) и способного удалять из металла серу, фосфор и другие примеси.

Температуры плавления чистых оксидов, входящих в состав пустой породы железной руды (агломерата, окатышей), а также в состав золы кокса, значительно выше температуры плавления шлаков доменного (1500...1800 °С) и сталеплавильного (1600...1800 °С) процессов. Эти температуры равны, °С: SiO_2 – 1710, Al_2O_3 – 2050, CaO – 2570, MgO – 2800. Вместе с тем, при определенных соотношениях концентраций указанных оксидов образуются легкоплавкие составы, температура плавления которых ниже 1300...1400 °С. При температурах доменного или сталеплавильного процессов такие шлаки находятся в жидком состоянии и обладают хорошей текучестью.

Важнейшим показателем состава шлаков и его свойств является отношение содержания основных и кислых оксидов. Это отношение называют основностью шлака. Для доменных шлаков отношение $(\% \text{CaO} + \% \text{MgO}) / (\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3)$ составляет около единицы при отношении

$(\%SiO_2)/(\%Al_2O_3) = 2...4,5$. Основность сталеплавильных шлаков равна:
 $(\%CaO)/(\%SiO_2) = 2,5...4,5$.

В качестве флюсов используют известняк ($CaCO_3$); доломитизированный известняк (известняк, содержащий $MgCO_3$); доломит ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$); известь (CaO), боксит (горная порода, содержащая оксиды: Al_2O_3 – более 35 %, SiO_2 , Fe_2O_3 и др.); плавиковый шпат (CaF_2); кварцит (SiO_2) и др.

В процессе производства железа, чугуна и стали, при нагреве стали для последующей горячей пластической деформации (прокатки,ковки) образуется достаточно много пыли, шламов, окалина. В этих вторичных материалах содержатся оксиды железа, а также оксиды других элементов (окалина – это почти чистый оксид железа Fe_2O_3). Материалы при соответствующей подготовке поступают в исходный цикл производства чугуна, наиболее часто – на агломерацию.

8.2.3. Подготовка железных руд

Добытая в карьерах или шахтах железная руда имеет куски больших размеров (до 1,5 м в поперечнике) и, как правило, недостаточно высокое (менее 60 %) содержание железа. Такая сырая руда не может быть использована напрямую для производства железа и чугуна. Сырая руда проходит стадию подготовки, включающую дробление и измельчение, грохочение и классификацию, обогащение и окускование.

Дробление и измельчение – это процессы деления твердых тел на части, при которых путем приложения внешних сил преодолеваются силы сцепления между отдельными зернами твердого тела и образуются новые поверхности.

Условно принимают, что при дроблении получают продукты крупнее 5 мм. Операции по уменьшению размеров таких кусков до размеров менее 5 мм называют измельчением. Для дробления применяют дробилки, для измельчения – мельницы.

Дробление осуществляют в несколько стадий с использованием дробилок различного типа. После каждой стадии дробления производят грохочение (рассев) материала. Оставшиеся крупные куски поступают на повторное дробление, а мелкие куски идут на следующую стадию дробления.

В зависимости от крупности дробимого материала и дробленого продукта выделяются следующие стадии дробления:

- 1) крупное дробление: от 1500...300 до 350...100 мм;
- 2) среднее дробление: от 350...100 до 100...40 мм;
- 3) мелкое дробление: от 100...40 до 30...5 мм;
- 4) измельчение: от 30...5 до менее 0,1 мм.

Дробление и измельчение – это металло- и энергоемкие операции, требующие больших затрат металла в виде броневых плит дробилок и

мельниц, мелющих тел (чугунные или стальные шары, стержни). Работа, необходимая для дробления и измельчения руды, прямо пропорциональна приращению удельной поверхности. При измельчении железистых кварцитов на ГОКах расход стали броневых плит составляет 0,1...0,2 кг/т руды. Расход энергии составляет 3...5 кВт·ч/т руды.

По характеру процессов разрушения материалов различают раздавливание, раскалывание, излом, удар и истирание. При подготовке к плавке руд, флюсов, топлива, а также агломерата применяют следующие основные машины: щековые, конусные, валковые и молотковые дробилки, шаровые и стержневые мельницы и др. (рис. 8.1).

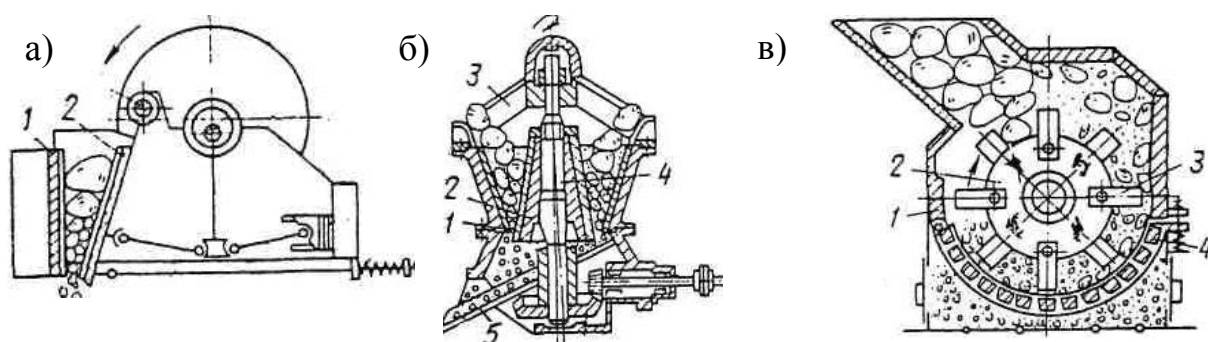


Рис. 8.1. Схемы машин для дробления твердых материалов:
 а – щековые дробилки: 1 – подвижная щека; 2 – неподвижная щека;
 б – конусные дробилки: 1 – неподвижный конус; 2 – вращающийся (рабочий) конус; 3 – загрузочная щель; 4 – приводной вал; 5 – разгрузочный лоток;
 в – молотковые дробилки: 1 – корпус дробилки; 2 – ротор дробилки из отдельных дисков; 3 – молотки, подвешенные между дисками; 4 – колосниковая решетка

Щековые дробилки (см. рис. 8.1, а) работают в основном по принципу раздавливания, а также излома и истирания материалов.

Конусные дробилки (см. рис. 8.1, б) работают по принципу раздавливания и излома кусков материалов.

Молотковые дробилки (см. рис. 8.1, в) работают по принципу ударного разрушения мягких материалов и материалов средней твердости (известняк, уголь и др).

Схемы машин для дробления мягких материалов и их измельчения приведены на рис. 8.2.

Одновалковые зубчатые дробилки (см. рис. 8.2, а) работают по принципу раскалывания и раздавливания мягких материалов, например горячего агломерата.

Двух- и четырехвалковые дробилки (рис. 8.2, б) работают по принципу раздавливания и частично истирания мягких материалов.

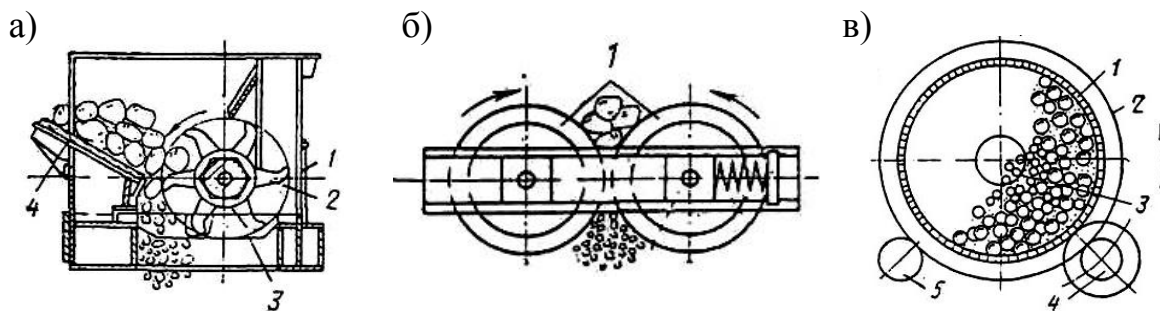


Рис. 8.2. Схемы машин для дробления мягких материалов и их измельчения:

а – одновалковые зубчатые дробилки: 1 – корпус; 2 – ротор, представляющий собой набор звездочек на валу;

3 – колосниковая решетка; 4 – отсечное устройство;

б – двух- и четырехвалковые дробилки: 1 – вращающиеся валки;

в – шаровая мельница: 1 – вращающийся барабан с шарами (стержнями);

2 – бандаж барабана; 3 – полые опорные цапфы; 4, 5 – опорные ролики

Шаровая мельница (см. рис. 8.2, в) работает по принципу измельчения перемещающихся внутри вращающегося барабана кусков материала между собой и шарами (стержнями).

После каждого агрегата для дробления производят рассев (грохочение) сыпучих материалов на классы крупности путем их просеивания через одно или несколько сит (решет, грохотов). Процессы разделения сыпучих материалов на классы разной крупности объединяют общим названием – классификация по крупности. В качестве просеивающих поверхностей применяют колосниковые решетки, листовые решета, стержневые и струнные решетки, проволочные сита и др. Целью грохочения и классификации является получение дробленого материала определенной (необходимой) крупности. Так, загружаемые в доменную печь материалы должны иметь следующую крупность (размер в поперечнике), мм: кокс – 40...80, сырая богатая железная руда – 10...40, окатыши – 10...16, агломерат – 10...30. Перед обогащением железные руды измельчают до размера частиц менее 1 мм.

8.2.4. Обогащение железных руд

Обогащение – это совокупность процессов первичной обработки руд с целью отделения железорудных минералов от минералов пустой породы. Обогащению подвергают тонкоизмельченные руды. Методы обогащения полезных ископаемых основаны на использовании различий физических и физико-химических свойств рудных и нерудных минералов: плотности, смачиваемости, магнитной восприимчивости и т.п. В результате обогащения руды получают концентрат, в котором сосредоточена основная масса полезных составляющих руды (более высокая концентра-

ция оксидов железа, чем в исходной руде), и отходы (хвосты, в которые переходит большая часть пустой породы с более низким содержанием оксидов железа, чем в исходной руде). При наличии в руде нескольких полезных составляющих в результате обогащения получают хвосты и несколько концентратов.

Степень извлечения ε , % рассчитывают по формуле

$$\varepsilon = [(\alpha - \nu) / ((\beta - \nu) \cdot \alpha)] \cdot 100,$$

где α , β и ν – содержание извлекаемого металла, например железа, в исходной руде, концентрате и хвостах соответственно, %.

Степень извлечения железа при обогащении железных руд в зависимости от метода обогащения и конструкции аппарата колеблется в пределах от 60 до 95 %.

Методы обогащения. Наибольшее распространение получили следующие способы обогащения: промывка, флотация, гравитация, магнитная сепарация.

В результате промывки руд в бутарах, т.е. вращающихся дырчатых барабанах (рис. 8.3), концентрацию железа в концентратах по сравнению с сырой рудой увеличивают путем удаления пустой породы, содержащей песок и глину. Промывке обычно подвергают крупнокусковые руды.

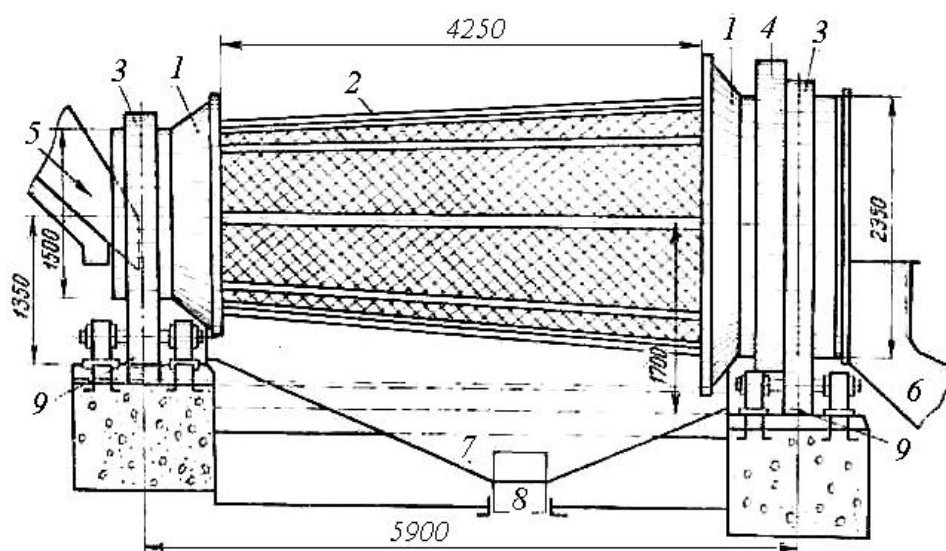


Рис. 8.3. Бутара: 1 – торцовые кольца; 2 – остов, обтянутый сеткой; 3 – бандажи; 4 – приводная шестерня; 5 – загрузочный лоток; 6 – разгрузочный лоток; 7 – воронка для просева; 8 – выпускное окно для мелкого материала и воды; 9 – опорные ролики

При флотационном обогащении через пульпу (взвесь тонкоизмельченной руды в воде, в которую добавлены специальные реагенты) пропускают пузырьки воздуха. Частицы одних материалов – обычно это

зерна полезных минералов (концентрата) – вследствие плохой смачиваемости водой прилипают к пузырькам воздуха и поднимаются вместе с ними, образуя на поверхности пульпы слой минерализованной пены. Другие частицы минералов, обладающие хорошей смачиваемостью, не прилипают к пузырькам воздуха и оседают на дно. Удалив пену, достигают разделения минералов руды.

Гравитационное обогащение основано на использовании различных плотностей рудных минералов и минералов пустой породы, а также разной скорости их движения в жидкости. Тонкоизмельченную сырую руду погружают в жидкость, плотность которой больше плотности пустой породы. Тяжелые зерна рудного минерала осаждаются на дно, а частицы пустой породы всплывают. При обогащении железных руд плотность жидкости должна составлять 2800...3000 кг/м³. В качестве жидкости применяют тяжелые суспензии – взвеси в воде тонкого порошка, например ферросилиция (для обогащения железных руд) или свинцового блеска (для обогащения руд цветных металлов). Суспензия должна находиться в непрерывном движении (перемешивании).

При магнитном обогащении используют принцип различия магнитных свойств материалов. Магнитные материалы, например зерна магнетита, притягиваются к электромагниту. Для обогащения магнитных железных руд крупностью более 3...6 мм применяют сухую магнитную сепарацию. Руды меньшей крупности обогащают, как правило, мокрым способом, поскольку при этом устраняется пыление.

Схема барабанного электромагнитного сепаратора для сухого и мокрого обогащения магнитных руд представлена на рис. 8.4.

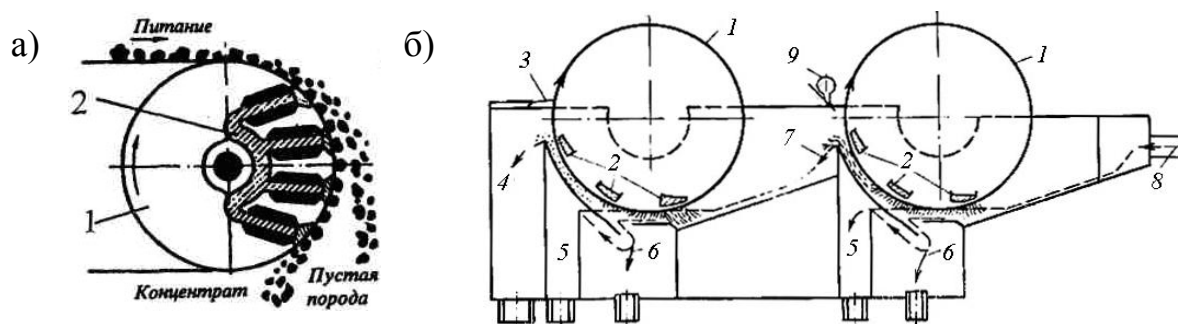


Рис. 8.4. Схема барабанного электромагнитного сепаратора:

- а – для сухого обогащения магнитных руд: 1 – закрытый вращающийся немагнитный барабан; 2 – неподвижный электромагнит постоянного тока;
- б – для мокрого обогащения магнитных руд: 1 – вращающиеся барабаны;
- 2 – полюса магнитов; 3 – устройство для очистки барабана;
- 4 – приемник для конечного концентрата; 5 – приемник для слива пульпы;
- 6 – приемник для хвостов; 7 – разгрузочный лоток для первичного концентрата; 8 – питание необогащенной рудой; 9 – подача смывной воды

8.2.5. Агломерация железных руд и концентратов

Агломерацией называют процесс окускования мелких железных руд и концентратов путем спекания. Целью агломерации является не только окускование мелочи, но и введение флюса, удаление серы и мышьяка для улучшения металлургических свойств сырья. Рудные материалы, измельченные до 10...0 мм, тщательно перемешанные с топливом – коксиком крупностью в 3...0 мм, в разрыхленном состоянии загружаются на колосники спекательного аппарата слоем высотой 200...340 мм (рис. 8.5).

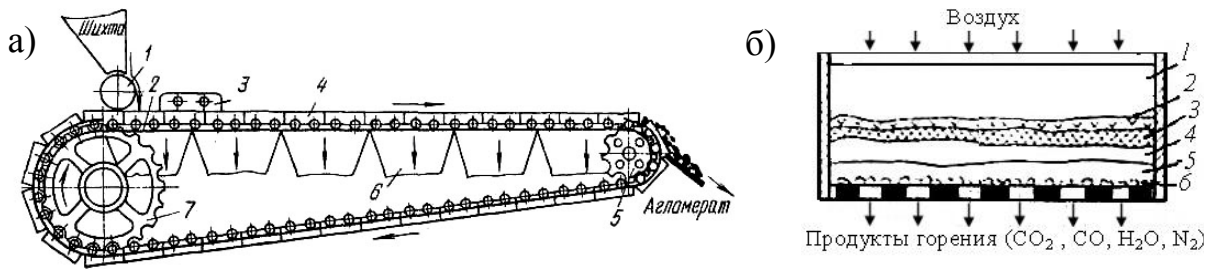


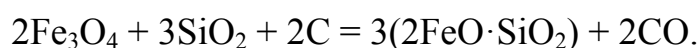
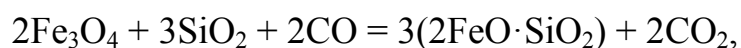
Рис. 8.5. Схема процесса агломерации:

а – агломерационная машина:

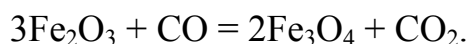
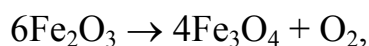
- 1 – питатель для загрузки шихты; 2 – направляющие рельсы;
 - 3 – зажигательные горны; 4 – спекательные тележки;
 - 5 – ведомая звездочка; 6 – вакуум-камеры; 7 – приводная звездочка;
- б – спекание руды на колосниковой решетке спекательной тележки:
- 1 – зона охлаждения агломерата и подогрева воздуха; 2 – зона горения и спекания шихты; 3 – зона интенсивного нагрева шихты газами;
 - 4 – зона подсушки; 5 – зона переувлажнения; 6 – постель (возврат)

Топливо зажигается сверху от сильного источника тепла. В камерах, расположенных под колосниками аппарата, посредством мощного эксгаустера создается разрежение 9,8...11,8 кПа. Благодаря разрежению воздух, необходимый для горения топлива, просасывается через весь слой шихты. Чтобы колосники не подгорали и шихтовые материалы не проваливались вниз, укладывают слой возврата крупностью 25 мм. Благодаря просасыванию интенсивное горение осуществляется в узко ограниченной зоне (20...25 мм), называемой зоной горения, постепенно опускающейся вниз до колосниковой решетки. К этому моменту процесс заканчивается и весь слой загруженной шихты превращается в ноздреватые, пористые, прочные куски.

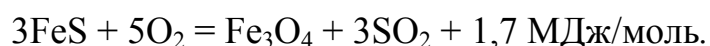
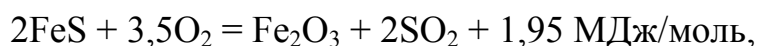
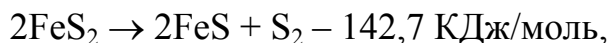
В зоне горения создаются высокие температуры: 1300...1400 °С и выше. При этих температурах из имеющихся в породе силикатных соединений выплавляется фаялит $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, температура плавления которого равна 1265 °С. Кроме того, фаялит образуется из имеющихся в материале магнетита и кремнезема по следующим реакциям:



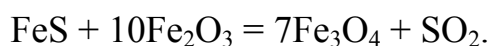
Появившаяся жидкая фаза увеличивается, т.к. фаялит, соединяясь с силикатами и магнетитом, дает легкоплавкие образования. В зоне горения образуется достаточное количество жидкой фазы, которая связывает, цементирует зерна шихты при выходе из зоны горения. Роль жидкой фазы состоит не только в склеивании; она взаимодействует с твердой фазой, создаются новые кристаллообразования, при этом из них происходит сваривание скелета. Таким образом, за зоной горения остается только что образовавшийся агломерат. Воздух, проходя сквозь слой образовавшегося агломерата, охлаждает его, поэтому верхний увеличивающийся слой называют зоной охлаждения (см. рис. 8.5). При охлаждении агломерата воздух нагревается и проходит в зону горения с физическим теплом, способствуя повышению температуры. В зоне горения создается высокая температура, потому что мелкие кусочки кокса интенсивно сгорают в тонком слое и все выделившееся тепло при минимуме потерь поглощается шихтовыми материалами. Образующиеся газы, выходя из зоны горения, передают свое тепло шихте, находящейся под зоной горения, и этот нижний непрерывно уменьшающийся слой называют зоной подогрева. В зоне подогрева, кроме теплообмена, происходит испарение влаги, диссоциация, частичное восстановление и другие процессы. В этой зоне окись железа превращается в магнитную в результате диссоциации и восстановления по реакциям



Сера, содержащаяся в исходных материалах, удаляется при агломерации на 98...99 % (даже при неблагоприятных условиях – не менее чем на 80 %). Удаление серы происходит в результате диссоциации сульфидов и окисления их по реакциям



При более высоких температурах может идти реакция



Гипс и барит разлагаются при 1200...1400 °С по реакциям



При агломерации в восстановительной атмосфере и хлорирующих добавках удаляется цинк, частично удаляется мышьяк, фосфор остается неизменным. В настоящее время производят только офлюсованный агломерат, имеющий основность $(\%CaO)/(\%SiO_2) = 1,1...2,0$. Офлюсование пустой породы железной руды или концентрата осуществляют путем добавления в шихту известняка, доломита или извести.

Качество агломерата выражают рядом показателей, которые группируют по признакам определенных свойств: химический состав, физико-химические свойства, механические свойства. Агломерат разных заводов содержит 46...57 % $Fe_{общ}$, 9...15 % FeO, 11...16 % CaO, 6...12 % SiO_2 , 1...2 % MgO. Доля двухвалентного железа Fe^{2+} равна 17...24 %.

Физико-химические свойства агломерата отражают его плавкость (температуры начала – 1000...1150 °С и окончания размягчения и плавления), пористость, восстановимость, газопроницаемость. К механическим свойствам относят прочность и гранулометрический состав.

Шихта для агломерации имеет следующий примерный состав:

- 1) руда и концентрат (крупность 0...8 мм) – 40...50 %;
- 2) известняк (крупность 0...2 мм) – 15...20 %;
- 3) возврат агломерата (крупность 0,1...30,0 мм) – 20...30 %;
- 4) коксик (крупность 0,1...3,0 мм) – 4...6 %;
- 5) вода (влага) – 6...9 %.

Готовый спек попадает на валковую дробилку горячего дробления и затем на грохоты. После охлаждения агломерат направляют на грохоты, где отделяют постель. Затем годный агломерат транспортируют в доменный цех, а мелочь после горячего и холодного отсева направляют на агломерацию. Выход годного агломерата (фракции крупностью более 5 мм) из шихты не превышает 70...80 %.

8.2.6. Производство окатышей

Окатыши – твердые шарообразные тела, полученные путем окомкования (окаtywания) тонкоизмельченных рудных материалов с добавками связующих веществ и флюсов с последующим упрочнением обжигом. При подготовке железорудного сырья производят неофлюсованные и офлюсованные окатыши. Для офлюсования пустой породы используют известь, известняк, доломит. Сырые окатыши получают в барабанных и тарельчатых грануляторах. В процессе производства сырых окатышей шихту увлажняют и в нее вводят связующие добавки, например бентонитовую глину или другие материалы. Схема окомкования руд приведена на рис. 8.6.

В основе процесса окомкования окатыwанием лежат термодинамические свойства системы, состоящей из множества частиц сыпучего материала, проявляющиеся в ее стремлении к уменьшению свободной поверх-

ностной энергии. Связь между частицами обусловлена силами различной природы, но наибольшее значение имеют силы межмолекулярного сцепления Ван дер Ваальса и капиллярные силы. Непременным условием окомкования является увлажнение сыпучего материала и перемещение частиц по отношению друг к другу.

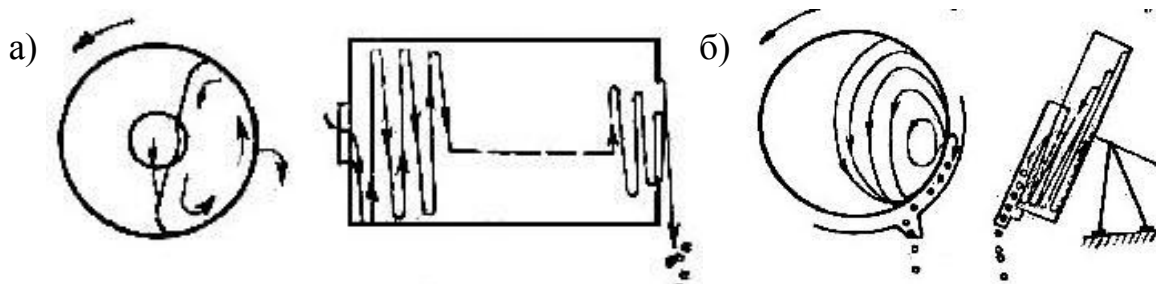
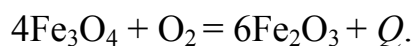


Рис. 8.6. Схема окомкования руд:
а – образование комков в барабане;
б – образование комков на вращающейся чаше

Вода заполняет неровности на поверхности частиц и благодаря полярности молекул увеличивает расстояние, на котором проявляется действие межмолекулярных сил. При перемещении частиц относительно друг друга реализуются условия наиболее плотного соприкосновения их между собой.

Сырые (после барабанного или тарельчатого окомкователя) окатыши подвергают сушке при температуре 300...600 °С и упрочняющему обжигу при 1150...1350 °С. Для обжига используют конвейерные колосниковые машины, шахтные печи, кольцевые колосниковые машины и другие устройства.

Процесс упрочнения окатышей высокотемпературным обжигом основан на спекании частиц концентрата за счет протекания физико-химических реакций в твердой и расплавленной фазах. Оптимальное упрочнение окатышей происходит при наличии 12...20 % жидкой фазы, которая после остывания служит цементирующей связкой. На современных окомковательных фабриках упрочняющий обжиг осуществляют в окислительной атмосфере (сжигание топлива с коэффициентом избытка воздуха $\alpha > 1$) с окислением магнетита до гематита с заметным выделением теплоты:



При этом между зернами магнетита появляются перемычки из гематита, которые сцепляют все зерна в прочный монолит. Твердофазные реакции в процессе обжига неофлюсованных окатышей связаны с образованием жидких силикатов железа на основе фаялита $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ (температура плавления фаялита – 1200 °С). При обжиге офлюсованных окатышей решающее значение имеет образование жидких фаз на основе ферритов

кальция $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (в системе $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ имеется область эвтектики, близкая к $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, с температурой плавления 1206°C).

Окатыши получают более прочными, чем агломерат. Доля окатышей в общем объеме железорудного сырья превышает 30 %.

8.2.7. Metallургический кокс

Кокс – твердый углеродистый остаток, образующийся в результате термической переработки (коксования) углей путем их нагрева без доступа воздуха до $900\dots1200^\circ\text{C}$.

При коксовании углей помимо кокса получают летучие парообразные продукты, из которых извлекают многие химические соединения и вещества. При коксовании на 1 т шихты в сухом состоянии получают $750\dots800$ кг кокса, $15\dots22$ кг коксового газа, $0,2\dots0,4$ кг аммиака и другие вещества.

Коксовый газ, содержащий после очистки примерно 6 % CO , 60 % H_2 , 25 % CH_4 , 2,5 % CO_2 , 4 % N_2 и имеющий теплотворную способность 18 МДж/м³, используют в металлургической и энергетической промышленности как топливо. В частности, зажигательный горн агломерационной машины отапливают смесью коксового и доменного газов.

Для получения металлургического кокса применяют каменные угли, способные при нагревании спекаться и давать нелетучий остаток. Для коксования используют смеси углей разных марок – жирных (Ж), коксовых (К), отошенных спекающихся (ОС).

Процесс коксования протекает без доступа воздуха в специальных герметизированных камерах, которые в совокупности с обогревательными устройствами и системой газоходов называют коксовыми батареями. Каждая камера представляет собой параллелепипед объемом от 20 до 70 м³ при длине $14\dots18$ м, высоте $4,0\dots7,8$ м и ширине $0,4\dots0,6$ м. В одной батарее группируется до 80 камер. Процесс коксования длится $14\dots20$ ч.

После завершения коксования готовый кокс специальной машиной выталкивают из камеры в вагон и направляют к башне тушения. Кокс, имеющий температуру $900\dots1200^\circ\text{C}$, быстро тушат и охлаждают водой или продувкой через него нейтрального газа-охладителя на основе азота. После тушения кокс сортируют на разные по крупности классы. Наибольшую ценность для доменной плавки представляет кокс класса $40\dots60$ мм. Кокс имеет насыпную плотность $400\dots500$ кг/м³, его пористость колеблется в пределах от 49 до 53. Влажность кокса при тушении водой находится в диапазоне от 2,0 до 5,0 %, при тушении нейтральным газом – до 0,5 %.

Качество кокса выражают химическим составом органического вещества и минеральной части (золы) и физико-химическими и физико-механическими свойствами. Органическая часть кокса содержит $96,5\dots97,5$ % углерода, $0,5\dots0,8$ % водорода и $0,28\dots1,3$ % серы. Помимо

органической части, в коксе содержится до 10 % золы и до 4 % влаги. Зола кокса на 50...75 % состоит из SiO_2 и Al_2O_3 , причем кремнезема всегда в 1,5...2,0 раза больше, чем глинозема. Содержание Fe_2O_3 – 10...20 %, оксидов калия и натрия – 3...5 %. Сера кокса представлена тремя видами: органической (67...76 %), сульфидной FeS (18...26 %) и сульфатной CaSO_4 , BaSO_4 (1,7...7,3 %).

8.3. Metallurgy of iron

Под металлургией железа понимают производство из железной руды, агломерата или окатышей губчатого железа или металлизированных окатышей. Далее будем называть эти продукты прямовосстановленным железом (ПВЖ). В случае горячего брикетирования губчатого железа или металлизированных окатышей получают горячебрикетированное железо (ГБЖ). В зарубежной технической литературе эти продукты сокращенно называют DRI (Direct Reduced Iron) или HBI (Hot BriKeted Iron) соответственно.

ПВЖ и ГБЖ являются шихтовыми материалами для выплавки стали в дуговых электропечах. ПВЖ, наряду с чугуном (в отличие от стального скрапа), является первородным материалом, чистым по нежелательным примесям (Cu , Ni , Cr , Zn , Sn , Pb , As и др.).

ПВЖ – продукт твердофазного восстановления железа из его оксидов твердым углеродом или газообразным восстановителем при температуре не выше 1100 °С. Более высокие температуры приводят к спеканию материала в агрегате твердофазного восстановления.

Одним из параметров процесса твердофазного восстановления является степень металлизации φ , %. Этот показатель рассчитывают как отношение:

$$\varphi = (\text{Fe}_{\text{мет}}/\text{Fe}_{\text{общ}}) \cdot 100,$$

где $\text{Fe}_{\text{мет}}$ – содержание металлического (восстановленного) железа, %; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ – содержание железа общего (металлического и находящегося в связанном в оксиды состоянии), %.

ПВЖ содержит 90...94 % металлического железа.

Количество кислорода X_{O_2} , связанного с железом в оксиды, рассчитывают по формулам

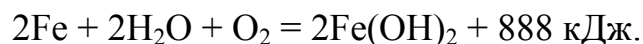
$$X_{\text{O}_2} = 0,302\text{Fe}_{\text{общ}}(100 - \varphi)/100,$$

$$X_{\text{FeO}} = 1,302\text{Fe}_{\text{общ}}(100 - \varphi)/100.$$

Со степенью металлизации тесно связано содержание углерода в ПВЖ. Идеальным является такое содержание углерода, чтобы его было достаточно для восстановления оставшихся оксидов железа и частичного

науглероживания металлического расплава при переплаве в дуговых электропечах.

ПВЖ склонно к самовозгоранию. Это связано с высокой пористостью ПВЖ и способностью свежевосстановленного железа окисляться в присутствии влаги с выделением большого количества теплоты. Процесс окисления описывается реакцией



В больших массах (при хранении в штабелях, транспортировании в вагонах или морских сухогрузах) выделяющееся тепло сохраняется, что приводит к активации процесса окисления и самовозгоранию.

Одним из способов предотвращения окисления ПВЖ служит горячее брикетирование. Горячие брикеты, благодаря их уплотнению и ликвидации пор, не проявляют склонности к окислению и поэтому безопасны при хранении и транспортировке.

Основными процессами для производства губчатого железа, являются процессы твердофазного восстановления с применением шахтных печей (процессы Мидрекс, ХиЛ-III), реторт периодического действия (ХиЛ-I, ХиЛ-II) и процессы с использованием вращающихся печей и твердого восстановителя (Крупп-Айзеншвам, Кавасаки и др.), которые применяют при переработке металлургических отходов – пылей и шламов, содержащих примеси цинка, свинца и других элементов, а также комплексных железных руд (богатых титаном, хромом, никелем, марганцем и т.д.), не пригодных для использования в доменных печах (рис. 8.7).

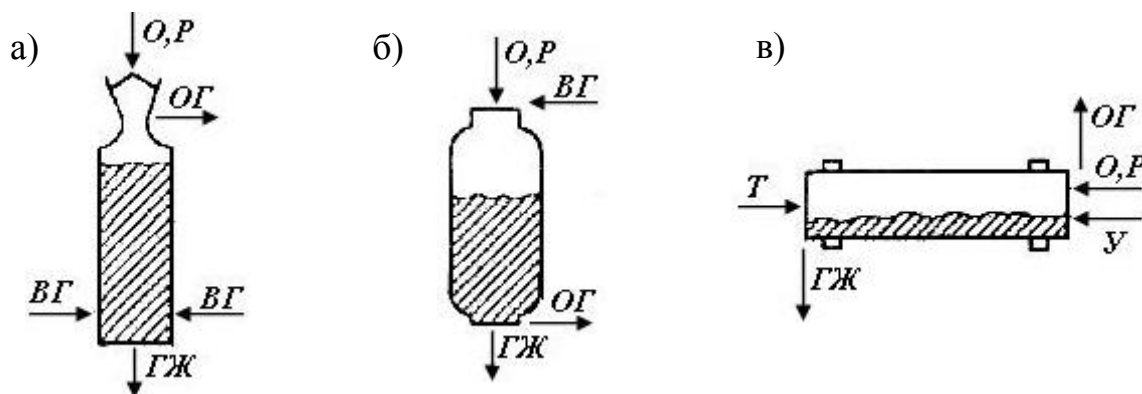


Рис. 8.7. Принципиальные схемы агрегатов прямого восстановления, используемых в процессах Мидрекс (MIDREX) (а); ХиЛ (HyL) (б);

Круппа (Крупп-Rennverfahren) (в):

О – железорудные окатыши; Р – руда; ГЖ – губчатое железо;

ВГ – восстановительный газ; ОГ – отходящий газ;

Т – топливо; У – уголь

Процессы в кипящем слое получили меньшее распространение в связи с целым рядом специфических особенностей (жесткие требования к гранулометрическому составу, газодинамические ограничения существования кипящего слоя, температурные условия и др.). Преимущественное развитие в мировой практике прямого восстановления процессов Мидрекс и ХиЛ обусловлено их лучшими технико-экономическими показателями [2; 9].

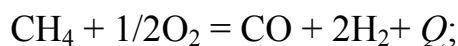
В качестве исходных материалов в этих процессах используют железорудные окатыши или богатую кусковую железную руду.

В качестве восстановителя обычно используют или уголь (твердый восстановитель), или природный газ (газообразный восстановитель). Предпочтительно использование горячих восстановительных газов, т.к. при этом не затрачивается тепло на диссоциацию углеводородов, а приход тепла определяется нагревом восстановительных газов.

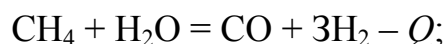
Восстановительные газы получают конверсией газообразных углеводородов либо газификацией твердого топлива.

Конверсия природного газа может быть:

1) кислородной (воздушной):



2) паровой:

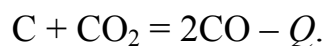
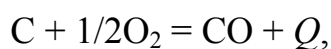


3) углекислотной:



В случае паровой и углекислотной конверсии для протекания реакции требуются затраты тепла. Конверсию осуществляют в специальных аппаратах с использованием катализаторов.

Газификация твердого топлива осуществляется по следующим реакциям:



При жидкофазном восстановлении получение жидкого металла (в основном чугуна) осуществляется при высоких температурах, отличается большой скоростью реакций восстановления и высокой удельной производительностью агрегатов. Характерной особенностью является возможность применения некоксующихся, недефицитных углей, других видов энергетического топлива. К важным преимуществам относится возможность использования интенсивных источников тепла, например энергии электродуговых генераторов.

Высокотемпературный процесс прямого получения жидкого металла может осуществляться по двум схемам: восстановление оксидов железа протекает в твердой фазе и завершается до начала плавления железорудных материалов и флюса, восстановлению оксидов железа предшествует плавление материалов, т.е. железо восстанавливается из расплава.

Первая схема аналогична процессу получения губчатого железа и отличается более высоким уровнем температур и качеством подготовки шихты для восстановления.

По второй схеме восстановление оксидов железа из рудного расплава осуществляется путем подачи в него газообразного или твердого восстановителя.

8.3.1. Процесс Мидрекс

Процесс Мидрекс (Midrex, США) разработан в 1966 г. В России процесс Мидрекс для получения ПВЖ с последующим переплавом в 150-тонных дуговых электропечах применен на Оскольском электрометаллургическом комбинате.

На рис. 8.8 показана принципиальная технологическая схема данного процесса. Главными агрегатами в нем процессе являются шахтная печь металлизации 6 и риформер 9 для получения газа-восстановителя из природного газа.

Здесь метан природного газа разлагается и сжигается при помощи CO_2 колошникового газа, образуя восстановительный газ с температурой 850...1050 °С и содержанием 30...35 % CO и 70...65 % H_2 .

Горячий восстановительный газ вдувают через сопла 10 в шахтную печь примерно на половине ее высоты. К восстановительному газу добавляют природный газ и кислород в точке 11. Газ поднимается вверх навстречу опускающимся окатышам. Давление в печи – 0,2 МПа. Колошниковый газ покидает печь при давлении около 0,13 МПа и температуре 400 °С. Колошниковый газ очищают и охлаждают в скруббере 4 и используют для конверсии природного газа и отопления риформера 9. Отходящие из риформера дымовые газы проходят через рекуператор 7, в котором подогревают смесь природного и колошникового газа, а так же воздух, подаваемый воздуходувкой 13, необходимый для сжигания природного газа в риформере 9.

Шахтная печь имеет сверху загрузочный бункер 5 для железорудных окатышей и динамический затвор. Печь разделена на две зоны: верхнюю зону восстановления оксидов железа (металлизации) и нижнюю зону охлаждения и науглероживания ПВЖ. В нижней части печи имеется динамический затвор и маятниковый питатель для выдачи ПВЖ на двухвалковый брикетировочный пресс 16. В шахтной печи в зоне металлизации протекают реакции косвенного восстановления.

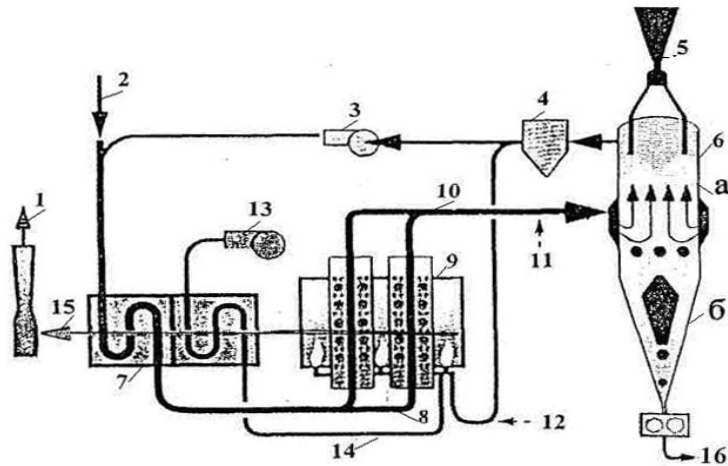


Рис. 8.8. Схема процесса Мидрекс:

- 1 – труба для отвода дымовых газов в атмосферу; 2 – подача природного газа в рекуператор 7 для подогрева; 3 – компрессор колошникового газа; 4 – скруббер мокрой очистки колошникового газа; 5 – загрузочный бункер окисленных окатышей; 6 – шахтная печь; 7 – рекуператор;
- 8 – подача смеси природного и колошникового газа в риформер;
- 9 – риформер; 10 – подача восстановительного газа в шахтную печь;
- 11 – добавка природного газа и кислорода к восстановительному газу;
- 12 – подача природного газа для отопления риформера;
- 13 – компрессор холодного воздуха; 14 – подача нагретого в рекуператоре воздуха в риформер для сжигания природного газа; 15 – дымовые газы;
- 16 – брикетировочный пресс и выдача горячебрикетированного губчатого железа; а – зона восстановления; б – зона охлаждения

Схема реакций восстановления и науглероживания, протекающих в шахтной печи, показана на рис. 8.9.

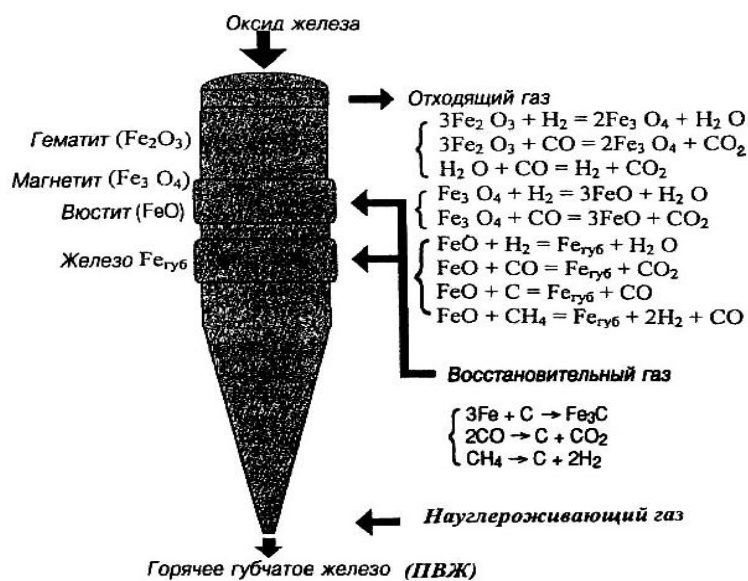
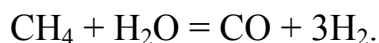


Рис. 8.9. Химические реакции в шахтной печи процесса Мидрекс

Окатыши, опускающиеся сверху вниз, восстанавливаются постепенно, проходя стадии Fe_2O_3 (гематит) \rightarrow Fe_3O_4 (магнитит) \rightarrow FeO (вюстит) \rightarrow $\text{Fe}_{\text{губ}}$. В нижней части шахты происходит науглероживание губчатого железа с образованием цементита Fe_3C за счет углерода, образующегося при разложении метана $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ и монооксида углерода $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$: $3\text{Fe}_{\text{губ}} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$.

8.3.2. Процесс ХИЛ

ХиЛ (HyL, по названию фирмы Hojalata-y-Lamina, Мексика). Основной особенностью процесса восстановления в периодически действующих ретортах ХиЛ (HyL) является применение паровой конверсии природного газа, осуществляемой в аппаратах, в которых расположена кирпичная насадка с добавкой никеля в качестве катализатора. Конверсия протекает по реакции



Конверсионный газ после осушки содержит 70...75 % H_2 и 15...20 % CO .

Процесс протекает в четырех ретортах, одна из которых используется для разгрузки готового ПВЖ и последующей загрузки железорудного сырья. В трех остальных ретортах осуществляют последовательную продувку столба железорудных материалов горячим (980...1240 °С) конвертированным восстановительным газом. В первой реторте идет подогрев шихты и восстановление ее газом, выходящим из других реторт и прошедших очистку от паров воды, во второй реторте происходит довосстановление шихты свежим горячим газом из конверсионной установки, в третьей реторте идет науглероживание восстановленного продукта. Последовательность операций в ретортах меняется по мере завершения процесса.

При расходе природного газа 450...470 м³/т и расходе электроэнергии 6...10 кВт·ч/т получают ПВЖ со степенью металлизации 84...88 %.

Современный вариант процесса ХИЛ, получивший название ХИЛ-III (HYL-III), реализуют в противоточном шахтном реакторе, аналогичном реактору Мидрекс. Технология процесса предусматривает использование восстановительного газа с повышенным содержанием водорода (70...87 %), высокого давления в реакторе (более 0,55 МПа) и высокой температуры в зоне восстановления (более 920 °С). Типичной шихтой для процесса ХИЛ-III является смесь окатышей (70 %) и богатой кусковой железной руды (30 %). Расход железорудных материалов на 1 т ПВЖ со степенью металлизации 94 % и содержанием углерода 2,2 % составляет 1,45 т. Процесс позволяет повышать при необходимости содержание углерода в ПВЖ до 6 %, при этом основная часть углерода находится в виде карбида железа Fe_3C . В настоящее время процессы Мидрекс и ХИЛ-III используются примерно одинаково часто.

8.4. Контрольные вопросы

1. Какими физико-химическими свойствами обладает железо?
2. В чем состоит отличие чугуна от стали?
3. Расшифруйте марку стали 15Х25Н19С2Л.
4. Перечислите основные исходные материалы для производства стали.
5. Какие важнейшие сорта руд используют при производстве чугуна и стали? Дайте их характеристику.
6. Какие материалы используют в качестве флюсов при производстве чугуна и стали?
7. В чем заключаются основные достоинства процесса «Мидрекс»?
8. Каковы особенности процесса «ХиЛ» по сравнению с процессом «Мидрекс»?

9. МЕТАЛЛУРГИЯ ЧУГУНА

9.1. Выплавка чугуна в доменных печах

Основное количество чугуна выплавляют в доменных печах. Наиболее крупные доменные печи имеют полезный объем 4500...5500 м³, производительность таких печей может достигать 12 000 т/сут.

Доменная печь – это агрегат, непрерывно работающий 10 и более лет до капитального ремонта и находящийся под высоким давлением; выпуск чугуна и шлака производят по графику. На крупных доменных печах с объемом 3200 м³ и более, оснащенных четырьмя чугунными летками, выпуск чугуна и шлака осуществляется практически непрерывно за счет чередования леток.

На рис. 9.1 представлен профиль доменной печи. Внутреннюю часть печи называют полезным объемом. В настоящее время самыми крупными являются доменные печи с полезным объемом 5,0...5,5 тыс. м³ и годовой производительностью 3,5...4,0 млн т чугуна. Верхнюю часть печи 1 называют колошником. Через колошник, имеющий форму цилиндра, в печь загружают шихту и отводят доменный газ. Ниже колошника расположена шахта 2, представляющая собой усеченный конус, расширяющийся книзу. Такая форма шахты позволяет материалам расползаться в стороны и свободно опускаться вниз. Кроме того, расширение шахты устраняет уплотнение шихты.

Наиболее широкая часть шахты – распар 3 – представляет собой короткий цилиндр, необходимый для создания плавного перехода от нижнего широкого основания шахты к сужающимся заплечикам 4. Заплечики приобрели сужающуюся конусообразную форму потому, что в них происходит резкое сокращение объема загруженных материалов в связи с

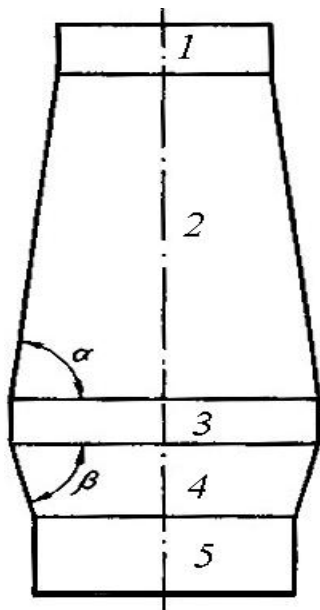


Рис. 9.1. Профиль доменной печи

выгоранием кокса и образованием жидких продуктов плавки. Нижняя часть печи представляет собой цилиндрический горн 5, в котором накапливаются жидкие продукты плавки: чугун и шлак. В нижней части горна расположены отверстия – летки для выпуска чугуна. Выше чугунных леток располагается шлаковая летка. В верхней части горна размещены фурмы, через которые в печь подают нагретый воздух (дутье).

Современная печь (рис. 9.2) вместе со всеми сооружениями и металлоконструкциями, футеровкой (огнеупорной кладкой) и находящимися в ней шихтовыми материалами и про-

дуктами плавки может иметь массу свыше 300 тыс. т. Эта масса должна быть равномерно передана грунту. Нижнюю часть фундамента (подошву) делают в виде массивной бетонной плиты толщиной до 4 м.

На подошву опираются колонны, поддерживающие металлические конструкции печи (кожух). Верхняя часть фундамента (пень) представляет собой монолитный цилиндр из жароупорного бетона, на котором находится горн печи.

Горн доменной печи – нижняя часть доменной печи – оснащен устройствами для выпуска чугуна и шлака (чугунными и шлаковыми летками) и приборами (фурмами) для вдувания воздуха, нагретого до 1100...1400 °С и обогащенного кислородом до 23...25 %.

В горне скапливается до 1000 т и более расплавленных продуктов плавки: чугуна и шлака. На дно горна оказывает давление весь столб шихты массой 9...12 тыс. т. Давление горновых газов составляет 0,4...0,5 МПа, а их температура в очагах горения кокса достигает 1700...2100 °С. Внутри горна непрерывно движутся и обновляются кокс, жидкие чугун и шлак, горновые газы. Основные конструктивные элементы горна – это кожух, холодильники, чугунная и шлаковая летки, фурменные приборы.

Доменная печь снаружи заключена в стальной сварной кожух. Толщина кожуха колеблется в пределах 30...50 мм. На доменных печах объемом более 3000 м³ кожух выполняют в виде самонесущей конструкции, опирающейся на фундамент печи. Колошниковое устройство опирается либо на колонны, либо на шатер здания литейного двора.

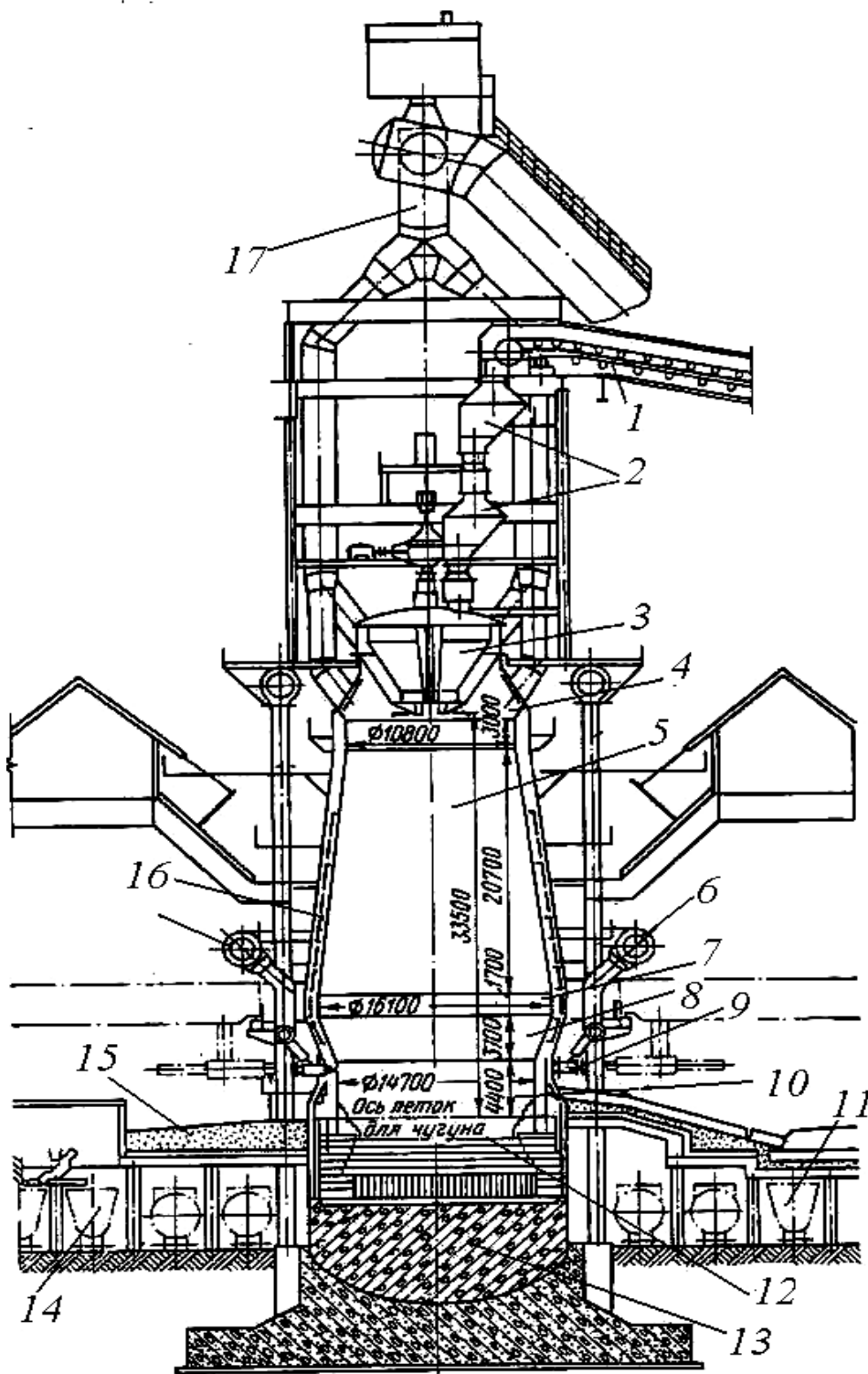


Рис. 9.2. Доменная печь объемом 5000 м³:

- 1 – транспортерная подача шихты; 2 – бункеры с затворами для загрузки шихты; 3 – распределитель шихты; 4 – колошник; 5 – шахта; 6 – фурменный пояс; 7 – распар; 8 – заплечики; 9 – фурмы; 10 – горн; 11 – шлаковоз; 12 – лещадь; 13 – фундамент; 14 – чугуновоз; 15 – желоб для чугуна; 16 – корпус печи; 17 – газоотвод

С внутренней стороны кожух защищен огнеупорной кладкой (футеровкой). В разных частях печи воздействия на огнеупорную кладку различны, поэтому материал футеровки не одинаков.

Футеровка горна должна обладать шлакоустойчивостью, не смачиваться чугуном и шлаком и иметь высокую огнеупорность. Этим требованиям удовлетворяют высокоглиноземистый кирпич и углеродистые блоки.

Запечники, распар и шахту выкладывают из шамотного кирпича повышенной плотности с содержанием Al_2O_3 не менее 41...42 % и не более 1,5 % Fe_2O_3 (остальное – SiO_2) и огнеупорностью не ниже 1750 °С. Толщина кладки запечников и распара – 345 мм, шахты – в зависимости от принятой конструкции: у тонкостенных – 230...245 мм, у толстостенных – 575...690 мм в нижней части и 805...820 мм в верхней части. Для кладки колошника используют шамотные кирпичи с содержанием Al_2O_3 более 37 %.

Для предохранения огнеупорной кладки и кожуха печи от тепловых воздействий между кожухом и кладкой установлены **холодильники** – металлические плиты, отлитые из чугуна, толщиной 160 мм с залитыми змеевиками из стальных бесшовных труб, по которым циркулирует охлаждающая вода. На доменных печах последней постройки используют медные плитовые холодильники для циркуляции воды.

Горн печи делится на металлоприемник и фурменную зону. Подину металлоприемника называют лещадь. Часть металлоприемника от лещади до оси чугунной летки называют зумпфом (болотом, отстойником). Эта часть горна постоянно заполнена чугуном, образующим так называемый «мертвый» слой. Это делают для предохранения лещади от воздействия высоких температур и механического вымывания ее кладки чугуном. Высота мертвого слоя составляет 0,6...1,7 м, на нем располагается постоянно возобновляемый конус раскаленного кокса, подпирающий снизу всю массу шихтовых материалов, находящихся в доменной печи.

Лещадь выкладывают толщиной 2,5...5,5 м из углеродистых огнеупоров в сочетании с лещадным огнеупорным высокоглиноземистым кирпичом. Снизу лещадь охлаждают воздухом, водой или маслом. По периферии лещадь охлаждают с помощью гладких плитовых холодильников; охлаждающая среда – вода.

Чугунная летка – это канал прямоугольной формы шириной 250...300 мм с высотой 450...500 мм. Канал делают в огнеупорной кладке горна на высоте 600...1700 мм от поверхности лещади.

Каналы для шлаковых леток выкладывают на высоте 2000...3600 мм. Канал чугунной летки закрыт огнеупорной массой.

Открывают чугунную летку путем высверливания бурильной машиной отверстия диаметром 50...60 мм. После выпуска чугуна и шлака (на современных больших доменных печах выпуск чугуна и шлака осуществляется через чугунные летки) отверстия забивают с помощью электрической

пушки. Носок пушки входит в летку и в нее из пушки под давлением подают леточную огнеупорную массу.

Шлаковая летка на доменной печи защищена водоохлаждаемыми элементами, которые в совокупности называют шлаковым прибором. Шлаковые летки закрывают шлаковыми стопорами рычажной конструкции с пневматическим приводом, управляемым дистанционно. Доменные печи большого объема (3200...5500 м³) оборудованы четырьмя чугунными летками, работающими попеременно, и одной шлаковой леткой.

В верхней части горна расположены по окружности печи фурмы для подачи в печь нагретого воздуха (дутья). Количество фурм зависит от размера печи и находится в пределах от 18 до 42. Воздух к печи подают по кольцевому воздухопроводу, окружающему доменную печь. От воздухопровода при помощи фурменных приборов воздух поступает в печь. Фурменный прибор заканчивается водоохлаждаемой медной фурмой с внутренним диаметром 150...220 мм, которая выступает внутрь печи из кладки на расстояние 300...500 мм. Каждый фурменный прибор оборудован устройством для измерения и регулирования расхода воздуха и имеет глазок для визуального наблюдения за процессом горения кокса перед фурмой.

Сверху доменной печи над колошником размещается колошниковое устройство. Это комплекс механизмов и устройств, обеспечивающих загрузку шихтовых материалов в доменную печь и отвод из нее доменного (колошникового) газа. Колошниковое устройство полностью изолирует рабочее пространство от атмосферы. Доменный газ содержит до 30 % монооксида углерода СО (угарного газа) и поэтому является ядовитым. Кроме того, доменный газ содержит значительное количество твердых частиц (пыли) и должен быть подвергнут очистке перед дальнейшим использованием.

Главным элементом колошникового устройства является засыпной аппарат. Он предназначен для загрузки и заданного распределения шихтовых материалов в печи.

Большая часть доменных печей оборудована двухконусными засыпными аппаратами, а новые печи сооружают с засыпными бесконусными аппаратами.

Двухконусный засыпной аппарат показан на рис. 9.3, а. Его основными элементами являются большой конус 1 с воронкой (чашей) 2; вращающийся распределитель шихты, состоящий из малого конуса 4 и воронки 10; приемная воронка 6. Большой и малый конусы могут перемещаться вверх – вниз; в верхнем положении большой конус прижат к воронке 2, а малый – к воронке 10, изолируя рабочее пространство печи от атмосферы; положение конусов в опущенном состоянии показано пунктиром. Малый конус подвешен на полой трубчатой штанге 5, большой – на штанге 3,

проходящей внутри полой штанги 5. Благодаря этому конусы могут подниматься и опускаться независимо друг от друга.

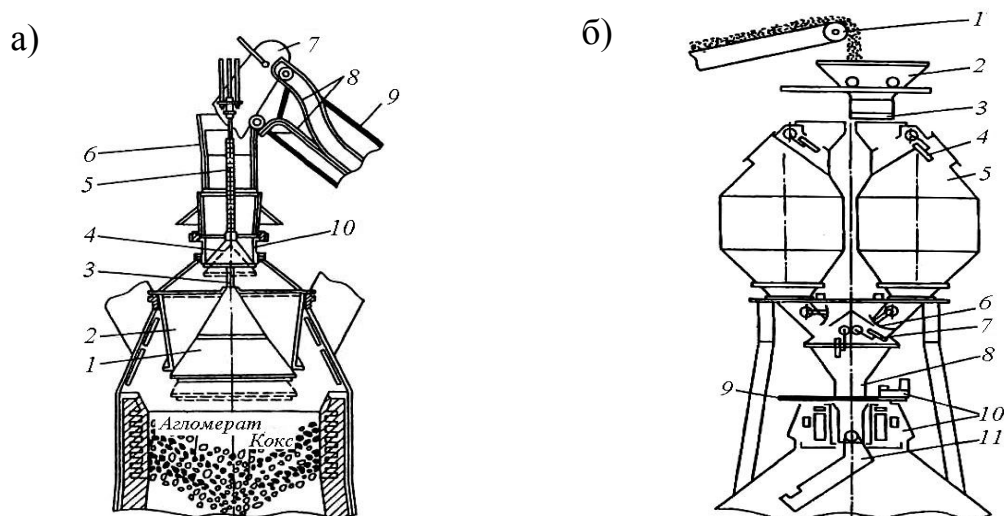


Рис. 9.3. Засыпной аппарат:

- а – двухконусный: 1 – большой конус; 2 – воронка (чаша); 3 – штанга;
 4 – малый конус; 5 – полая трубчатая штанга; 6 – приемная воронка;
 7 – скип; 8 – рельсы наклонного моста; 9 – наклонный мост; 10 – воронка;
 б – бесконусный: 1 – конвейер шихтоподачи; 2 – приемная воронка;
 3 – затвор; 4 – верхний газоотсекающий клапан; 5 – бункер;
 6 – затвор бункера; 7 – нижний отсекающий клапан; 8 – трубка;
 9 – отсечная задвижка; 10 – механизм вращения лотка;
 11 – вращающийся лоток

Воронка 10 связана с приводом, обеспечивающим ее вращение вместе с малым конусом.

Шихтовые материалы подают на колошник печи двумя скипами (тележками) 7 поочередно.

Объем каждого скипа достигает 14 м^3 . В крайнем верхнем положении скип опрокидывается, и материал из скипа высыпается в приемную воронку на поверхность малого конуса. После высыпания материала одного скипа воронка 10 и малый конус поворачиваются на угол 60° для выравнивания засыпки. Затем малый конус опускается вниз, и материал ссыпается на большой конус. На большой конус набирают материал нескольких скипов одной подачи. Когда материал в печи опускается до заданного уровня на колошнике, опускается большой конус при закрытом малом конусе, и шихта одной подачи ссыпается в печь. Доменная печь работает на повышенном давлении: давление дутья перед фурмами – до 0,5 МПа, давление газа на колошнике – до 0,25...0,30 МПа. Для беспрепятственной работы конусов имеется устройство, которое выравнивает давление в межконусном пространстве с давлением в доменной печи при

опускании и подъеме большого конуса или с атмосферным давлением при опускании или подъеме малого конуса.

Двухконусный засыпной аппарат надежно закрывает доменную печь и не дает возможности доменному газу уходить в атмосферу при загрузке печи, т.к. при открывании одного из конусов другой находится в закрытом положении. Кроме того, двухконусный аппарат позволяет регулировать уровень засыпки железорудных материалов и кокса на колошнике.

Доменные печи большого объема (3200...5000 м³), а также вновь построенные печи оснащены бесконусными загрузочными устройствами (см. рис. 9.3, б). Этот аппарат имеет два последовательно загружаемых и разгружаемых бункера 5 объемом 50...80 м³ (подача материала в них осуществляется транспортерной лентой), имеющих нижний 7 и верхний 4 газоотсекающие клапаны и обеспечивающих герметизацию печи. При открытии нижнего газоотсекающего клапана 7 и шихтового затвора 6 материал по трубе 8 попадает на вращающийся лоток 11 и скатывается по нему в печь. После опорожнения бункера закрывают шихтовый затвор 6 и газоотсекающий клапан 7. За время опорожнения бункера (60...140 с) лоток 11 совершает не менее 10 оборотов. Лоток 11 может изменять угол наклона к горизонту в пределах 7...53°. Бункеры работают поочередно.

Чугун и шлак, выпускаемые из доменной печи по системе желобов, оборудованных устройствами для отделения чугуна и шлака, поступают в отдельные ковши: чугун поступает в чугуновозный ковш, шлак – в шлаковоз (рис. 9.4).

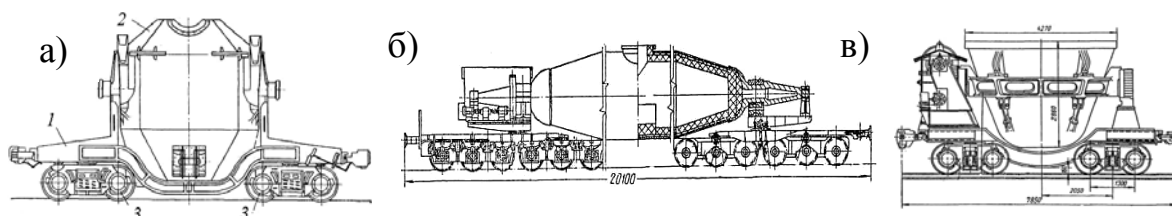


Рис. 9.4. Ковши для чугуна и шлака:

а – чугуновозный ковш грушевидной формы:

1 – платформа; 2 – ковш; 3 – ходовые тележки;

б – чугуновоз с ковшем миксерного типа вместимостью 150 т;

в – шлаковоз с овальной чашей объемом 16,5 м³

В отечественной практике широкое распространение получили чугуновозы с грушевидным ковшем вместимостью до 140 т (см. рис. 9.4, а). Чугуновозные ковши футерованы шамотным кирпичом. Стойкость футеровки ковша миксерного типа достигает 1000 наливов. Вместимость таких ковшей – 100...600 т жидкого чугуна.

Ковш миксерного типа (см. рис. 9.4, б) позволяет транспортировать жидкий чугун по железной дороге на большие расстояния (до 50 км) от одного завода к другому.

Шлаковозы (см. рис. 9.4, в) имеют литую чугунную чашу круглого или овального поперечного сечения вместимостью 11 и 16,5 м³. Шлаковоз снабжен механизмом опрокидывания чаши.

Воздух (дутье), необходимый для горения топлива, перед подачей в доменную печь (в верхнюю часть горна) нагревают в воздухонагревателях, автономных высокотемпературных теплообменниках регенеративного типа.

Каждая доменная печь оснащена тремя или четырьмя воздухонагревателями, образующими единый блок, основной функцией которого является нагрев доменного дутья до 500 000 м³/ч, температура дутья – до 1350 °С и выше, давление дутья перед фурмами – до 0,5 МПа.

На рис. 9.5 представлена схема воздухонагревателя с выносной камерой горения.

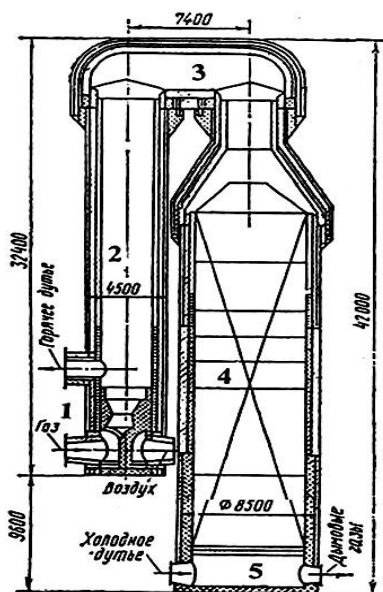


Рис. 9.5. Доменный воздухонагреватель с выносной камерой горения

Воздухонагреватель работает в циклическом режиме «разогрев – охлаждение». Для разогрева воздухонагревателя в горелку 1 подают доменный газ и воздух. Газ сгорает в камере сгорания 2. Продукты сгорания, огибая подкупольное пространство 3, идут вниз через каналы огнеупорной насадки 4. Отдавая насадке тепло, они охлаждаются до 300...400 °С и отводятся через дымовые клапаны в боры к дымовой трубе. После нагрева насадку воздухонагревателя отсоединяют от трубопровода доменного газа и закрывают штуцер горелки и дымовой клапан. Через поднасадочное пространство 5, насадку 4 и камеру горения 2 подают воздух, который через клапан горячего дутья направляют в воздуховод горячего дутья и далее – в доменную печь.

Воздух, проходя через нагретую насадку 4, нагревается, а насадка охлаждается. После охлаждения насадки воздухонагреватель вновь переводят в режим нагрева. Непрерывность подачи горячего дутья обеспечивается последовательной заменой охлажденного воздухонагревателя разогретым.

Горячее дутье к доменной печи подают по воздухопроводу внутренним диаметром до 1400 мм, изнутри он защищен от воздействия высоких температур огнеупорной и теплоизоляционной кладкой.

Подачу воздуха для нагрева и в доменную печь осуществляют высокопроизводительными центробежными машинами (турбовоздуходувками) с паротурбинными приводами. Если в дутье добавляют кислород

(до 24...28 %), то его вводят у воздуходувной машины. Природный газ, мазут и молотый уголь добавляют в дутье через фурмы.

Очистка доменных газов – это процесс отделения твердых частиц от газа под воздействием инерционных или центробежных сил, электрического напряжения или путем абсорбции и фильтрации грязного газа через пористые фильтры.

Газообразные продукты доменной плавки образуют доменный газ с давлением 0,20...0,25 МПа и температурой 150...400 °С. Доменный газ, помимо газообразных продуктов, содержит до 60 г/м³ пыли. Газ необходимо очистить до содержания пыли около 0,005 г/м³.

Система очистки имеет три стадии, основанных на сухом и мокром способах:

1) **грубая очистка** – сухим способом в пылеуловителях до содержания пыли 1...3 г/м³ (осаждается до 80 % пыли);

2) **полутонкая очистка** – мокрым способом в скрубберах и трубах-распылителях Вентури до 0,5...1,5 г/м³;

3) **тонкая очистка** – в трубах-распылителях Вентури, сухим или мокрым способом в электрофильтрах до 0,001...0,005 г/м³. На многих заводах используют также сухую очистку в тканевых фильтрах.

На металлургических заводах не весь жидкий чугун перерабатывают в сталь. Часть чугуна разливают в небольшие слитки (чушки) массой 45...50 кг для создания запаса или продажи другим потребителям.

Разливку чугуна осуществляют на разливочных машинах, установленных в отделении разливки доменного цеха.

Разливочная машина представляет собой направленный вверх конвейер из двух бесконечных цепей с закрепленными на них корытообразными изложницами (мульдами). Жидкий чугун из чугуновоза при кантовании (наклоне) попадает в футерованный разливочный желоб, оканчивающийся двумя сливными носками, а из них – в мульды. Наполненные чугуном изложницы движутся наклонно вверх, охлаждаются водой из труб с брызгалами. В верхней части мульды они опрокидываются и затвердевший чугун в виде чушек вываливается и по желобам погрузочных устройств загружается в железнодорожные платформы.

Порожние мульды в опрокинутом положении движутся сверху вниз к заливочной части машины. При движении вниз мульды опрыскиваются известковым раствором для предотвращения приваривания чугуна.

Производительность конвейерной машины – 1800 т/сут, угол наклона ленты – около 9°, скорость движения ленты – 7...13 м/мин.

9.2. Физико-химические процессы в доменной печи

Доменный процесс – это комплекс физико-химических процессов, протекающих в доменной печи и обуславливающих получение чугуна из железной руды или продуктов ее подготовки (агломерата и окатышей) с использованием кокса в качестве основного источника тепла и основного восстановителя.

Горение топлива в горне доменной печи. Горение топлива – кокса и его заменителей (молотого угля, мазута, природного газа) – происходит в горне доменной печи в среде нагретого до 1100...1350 °С воздуха (горячего дутья), подаваемого в горн печи через воздушные фурмы. Дутье обогащают кислородом до 24...28 %. Под воздействием воздушной струи слой кокса перед фурмами разрыхляется с образованием полостей, где горящие куски кокса, захваченные газовым потоком, совершают циркуляционные перемещения (рис. 9.6). Куски кокса, упавшие сверху в полость, захватываются газовыми струями и движутся от фурмы к задней стенке очагов горения.

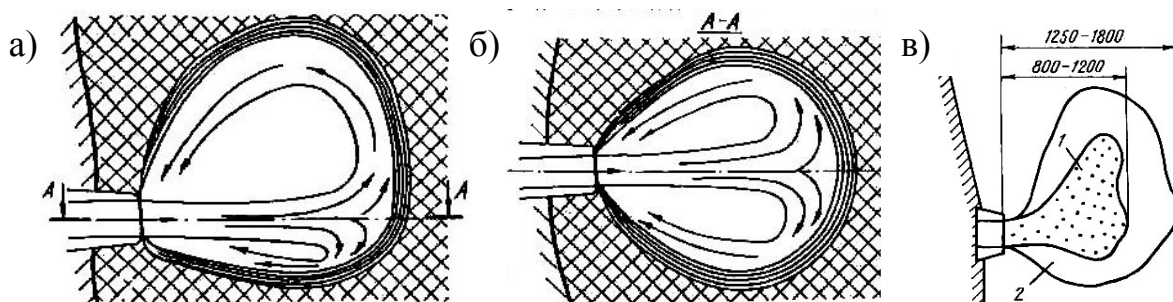
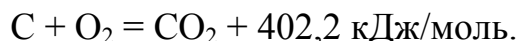


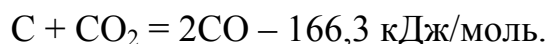
Рис. 9.6. Схема циркуляции кокса у фурмы доменной печи:
а – в вертикальной плоскости; б – в горизонтальной плоскости;
в – схема окислительной зоны перед фурмой доменной печи:
1 – кислородная зона; 2 – углекислотная зона

Полости перед фурмами называют очагами или зонами горения кокса. В этих зонах горит также топливо, вдуваемое с воздушным дутьем. Характерными параметрами зоны горения являются ее геометрические размеры (глубина и высота простираения) и температура газа. Эти параметры оказывают большое влияние на работу доменной печи. Глубина зоны горения достигает 1500...1900 мм.

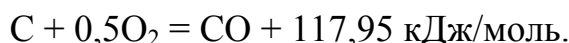
Сгорание кокса происходит на поверхности кусков в результате взаимодействия с окислительными газами (см. рис. 9.6, в). Во внутренней, прилегающей к фурме части зоны горения (кислородная зона 1), углерод, реагируя с кислородом, окисляется до CO_2 :



В периферийной (углекислотной) части зоны горения 2, где кислород уже израсходован и содержится лишь CO_2 , углерод окисляется (газифицируется), реагирует с CO_2 :



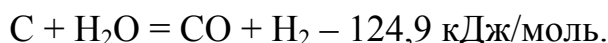
Суммарная реакция сгорания представляется уравнением



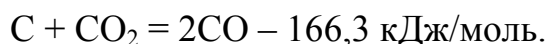
Изменение состава газа в окислительной зоне показано на рис. 9.7.

При использовании как окислителя сухого воздуха состав горнового газа будет следующим: 34,7 % CO и 65,3 % N_2 .

Обогащение дутья кислородом способствует повышению содержания CO в газе. Увлажнение дутья вызывает появление в горновом газе водорода:



При воздушном дутье температура в центре окислительной зоны, где идут экзотермические реакции окисления углерода до CO_2 , достигает 1900...2100 °С, а на границе окислительной зоны снижается до 1650...1600 °С вследствие протекания эндотермической реакции:



В центральной части горна температура составляет 1400... 1500 °С.

Поскольку кокс является дорогим материалом, то в горн через воздушные фурмы вдувают различные углеродсодержащие вещества: молотый уголь, мазут, природный газ. Применение молотого угля, природного газа и мазута, вдуваемых в горн, позволяет снизить расход кокса и повысить производительность доменных печей.

Нагрев шихты. В зоне сгорания кокса температура составляет 1900...2100 °С, газообразные продукты сгорания (CO , CO_2 , H_2 , H_2O), азот воздуха нагреваются до высокой температуры и устремляются вверх. Тепло газов передается твердым материалам. Степень нагрева материалов зависит от того, как далеко они расположены от горна и какой газопроницаемостью обладают. В верхней части горна температура газов достигает 2000 °С, в районе распара печи – 1200 °С, в нижней части шахты – 1100 °С.

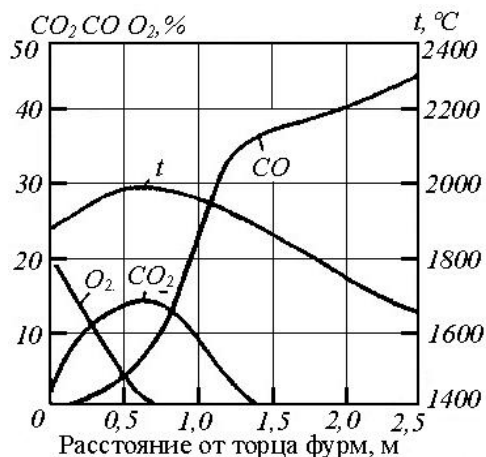


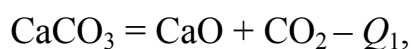
Рис. 9.7. Изменение состава газа и температур в зоне горения у фурм доменной печи

Газы, достигшие колошника, успевают отдать большую часть тепла шихтовым материалам и имеют температуру 200...400 °С.

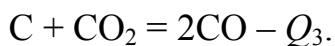
При опускании в шихтовых материалах протекают следующие процессы: удаление влаги и летучих веществ, размягчение, восстановление оксидов металлов, плавление, образование чугуна и шлака.

При температуре 100...200 °С из них удаляется физическая (гигроскопическая) влага. При температуре 200...500 °С из материалов удаляется химически связанная в соединения (гидратная) влага. Из кокса при 300...400 °С удаляются остатки летучих веществ органического происхождения (CO₂, CH₄, H₂).

При температуре около 1000 °С происходит интенсивное разложение карбонатов CaCO₃ и MgCO₃ по следующим реакциям:

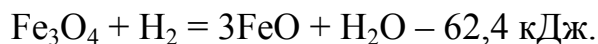
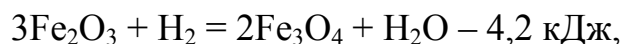
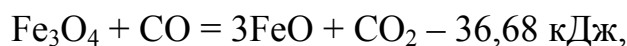
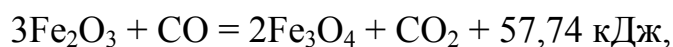


Эти реакции эндотермические, т.е. протекают с поглощением тепла. Образующийся при разложении карбонатов углекислый газ CO₂ реагирует с углеродом кокса также с поглощением тепла по реакции

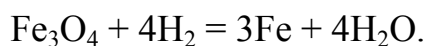
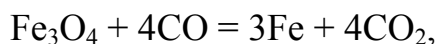


В современной технологии доменного производства с целью экономии кокса известняк и доломит в шихту практически не вводят, а для получения шлака надлежащей основности используют офлюсованные агломерат и окатыши.

Восстановление железа. Во всем объеме печи, начиная от верха колошника и до участков с температурой 900...1000 °С, протекают процессы косвенного восстановления оксидов газом CO и частично – H₂. В этой зоне косвенного восстановления высшие и средние оксиды железа успевают восстановиться до FeO:



Часть оксидов железа восстанавливается до железа, причем частицы восстановленного железа обнаруживаются в шихте уже на уровне колошника при температурах менее 570 °С:



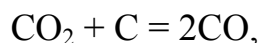
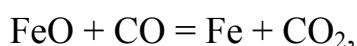
В зоне высоких температур (более 900...1000 °С) располагается зона смешанного восстановления: часть FeO восстанавливается до железа как косвенным, так и прямым путем из твердой или жидкой фазы:



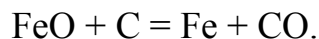
В зонах с температурами свыше 1100...1250 °С, когда сформировался жидкий шлак, в котором растворены оксиды железа, железо восстанавливается прямым путем из жидкого шлака при стекании его капель вниз между кусками кокса. Железо при восстановлении получается в твердом виде и имеет форму губки. Схема расположения зон косвенного, смешанного и прямого восстановления оксидов железа в доменной печи показана на рис. 9.8.

В зоне горна восстановленное железо растворяет углерод, температура плавления железа резко понижается с 1539 до 1147 °С (при эвтектическом содержании углерода 4,3 %), железо с растворенным углеродом переходит в жидкое (расплавленное) состояние, образуя чугун. В него переходят также другие восстановленные элементы и сера. В доменной печи железо восстанавливается почти полностью. Степень восстановления железа составляет 0,990...0,998. Это означает, что 99,0...99,8 % железа переходит в чугун и лишь 0,2...1,0 % железа остается в шлаке.

Фактически прямое восстановление протекает через газовую фазу и состоит из двух стадий:



что после суммирования дает итоговую реакцию прямого восстановления:



Наряду с железом в доменной печи восстанавливаются другие элементы: Si, Mn, P, V, Cr и др. После восстановления они переходят в чугун. Железо выступает катализатором реакций восстановления примесных элементов.

Восстановление кремния протекает по реакции прямого восстановления:

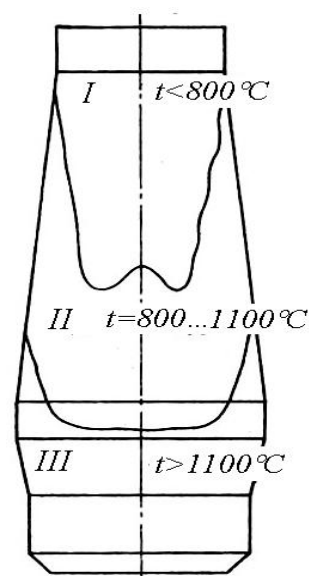
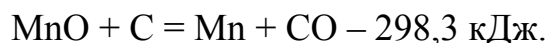


Рис. 9.8. Расположение зон косвенного (I), смешанного (II) и прямого (III) восстановления в доменной печи

Восстановлению кремния способствуют высокие температуры в зоне горна, а также кислые шлаки, в которых основность равна: $(\%CaO)/(\%SiO_2) < 1$. В чугунах для передела в сталь концентрация кремния обычно составляет 0,5...0,8 %.

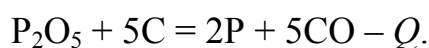
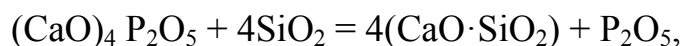
Восстановление марганца. В состав руд марганец входит в виде оксидов MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 . Эти оксиды легко восстанавливаются до MnO косвенным путем. Низший оксид марганца (MnO) является химически более прочным и восстанавливается прямым путем, требуя значительного расхода тепла:



В доменной печи восстанавливается 55...65 % содержащихся в шихте оксидов марганца. В современной технологии доменной плавки в шихту марганцевую руду не вводят, и чугун содержит столько марганца (от 0,1 до 0,3...0,5 %), сколько его восстанавливается из оксидов марганца, содержащихся в железных рудах в качестве примесей.

Восстановлению марганца способствует повышенная концентрация оксидов марганца в шихте, повышенная температура в горне, и основность шлака равна: $(\%CaO)/(\%SiO_2) > 1$.

Восстановление фосфора. Фосфор отрицательно влияет на свойства чугуна и стали. Он попадает в доменную печь с минералами пустой породы руды, агломерата или окатышей. В пустой породе фосфор находится в виде прочного соединения соли тетракальцийфосфата $(CaO)_4 \cdot P_2O_5$. Данная соль в присутствии кремнезема при высоких температурах разлагается с образованием фосфорного ангидрида P_2O_5 , который восстанавливается углеродом прямым путем с большой затратой тепла:



При основности шлака $(\%CaO)/(\%SiO_2) = 1,1...1,25$ оксид P_2O_5 является непрочным, легко восстановимым, и весь фосфор шихты переходит в чугун.

Восстановление других элементов. По возрастанию сродства к кислороду элементы располагаются в следующем порядке: Cu, As, Ni, Fe, P, Zn, Mn, V, Cr, Si, Ti, Al, Mg, Ca. Соответственно, степень восстановления элементов в доменной печи тем меньше, чем правее стоит элемент в приведенном ряду по отношению к железу.

Такие элементы, как никель, медь, мышьяк почти целиком восстанавливаются в печи и переходят в чугун, подобно железу и фосфору. Ванадий и хром восстанавливаются подобно марганцу: соответственно на 70...80 и 80...90 %, а титан – аналогично кремнию, хотя степень его восста-

новления значительно ниже. Алюминий, магний и кальций в доменной печи не восстанавливаются.

Образование чугуна. Окончательно чугун в расплавленном состоянии формируется в горне. Восстановленное железо, первоначально находящееся в твердом состоянии, растворяет углерод, температура сплава железа и углерода понижается, сплав переходит в жидкое состояние, образуя чугун. Восстановленные элементы (марганец, кремний, фосфор и др.) растворяются в чугуне. В чугуне растворяется также сера шихтовых материалов и золы кокса. Содержание углерода в чугуне зависит от его температуры и состава, колеблется в пределах 4,3...5,3 %.

Образование шлака. Параллельно с образованием чугуна образуется шлак из невосстановившихся оксидов CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , содержащихся в пустой породе сырых материалов, флюсов и золы кокса, а также небольшого количества MnO , FeO и CaS .

При опускании в печи шихтовых материалов сохраняется их слоевое расположение (чередование слоев агломерата и кокса) и материалы остаются твердыми до поступления в участки печи с температурой около 1000...1100 °С, где начинается пластичная зона за счет размягчения железорудных материалов. Ниже этой зоны при температурах 1200...1250 °С происходит образование первичного шлака за счет расплавления части оксидов.

Первичный шлак характеризуется повышенной концентрацией MnO и FeO (до 6...10 % и 25...30 % соответственно). Количество первичного шлака невелико. Этот шлак стекает вниз, нагревается и изменяется по составу и количеству. В нем увеличивается содержание CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 ; содержание MnO и FeO уменьшается вследствие восстановления оксидов марганца и железа. Когда шлак попадает в горн печи, почти все железо и основное количество марганца успевают восстановиться.

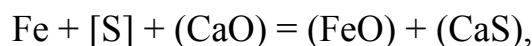
На горизонте фурм в шлак переходит зола кокса. В конечном шлаке полностью растворяется известь. В шлаке растворяется также сульфид кальция, образующийся за счет взаимодействия оксида кальция с серой.

В конечном шлаке доменных печей сумма концентраций трех оксидов равна: $\% \text{CaO} + \% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 = 85...95$ %. Кроме того, шлак содержит 2...10 % MgO ; 0,2 ... 0,6 % FeO ; 0,3 ... 3,0 % MnO и 1,5...2,5 % S в виде CaS . Содержание в шлаке 5...8 % MgO обеспечивает хорошую текучесть шлака.

Поведение серы. На всех стадиях производства стали стараются снизить содержание серы в металле. В чугуне может растворяться до 0,9 % серы.

Сера в доменную печь вносится железосодержащими материалами (рудой, агломератом, окатышами), флюсами и коксом. В печи сера распределяется между чугуном, шлаком, газом и пылью. Сера может улетучиваться в виде паров сернистого газа SO_2 , сероводорода H_2S и других газообразных соединений.

Однако значительная часть серы (60...80 %) остается в печи и переходит в чугуны и шлак. Распределение серы между чугуном и шлаком описывается реакцией



$$K = (a_{(\text{CaS})} \cdot a_{(\text{FeO})}) / (a_{[\text{S}]} \cdot a_{(\text{CaO})}).$$

Показателем процесса десульфурации металла служит коэффициент распределения серы между шлаком и металлом L_S , выводимый из константы равновесия:

$$L_S = a_{(\text{CaS})} / a_{[\text{S}]} = K(a_{(\text{CaO})}) / a_{(\text{FeO})}.$$

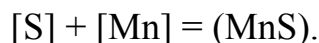
Отсюда следует, что десульфурация металла шлаком происходит тем полнее при данной температуре, чем выше активность оксида кальция в шлаке и чем ниже активность в нем оксида железа. При выплавке переловных чугунов значение упрощенного коэффициента распределения серы равно:

$$L_S = (\text{S}) / [\text{S}],$$

где (S) – содержание серы в шлаке, %; [S] – содержание серы в чугуне, %.

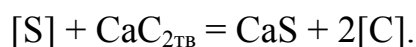
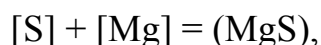
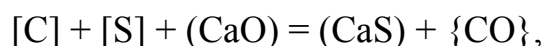
При основности шлака, большей или равной единице, коэффициент L_S составляет 30...70. При меньшей основности шлака L_S может быть равен 20 и менее. Содержание серы в чугуне составляет 0,015...0,050 %, в шлаке – 0,55...2,00 %.

В удалении серы из чугуна по мере понижения температуры участвует марганец по реакции



Внедоменная обработка чугуна осуществляется в чугуновозных ковшах грушевидного или миксерного типа (рис. 9.9). Она ставит своей целью снижение в чугуне содержания серы, кремния и фосфора.

Для удаления серы используют специально подготовленные шлакообразующие смеси на основе извести с флюсующими материалами, вдувают гранулированный магний или карбид кальция CaC_2 . При этом протекают следующие реакции:



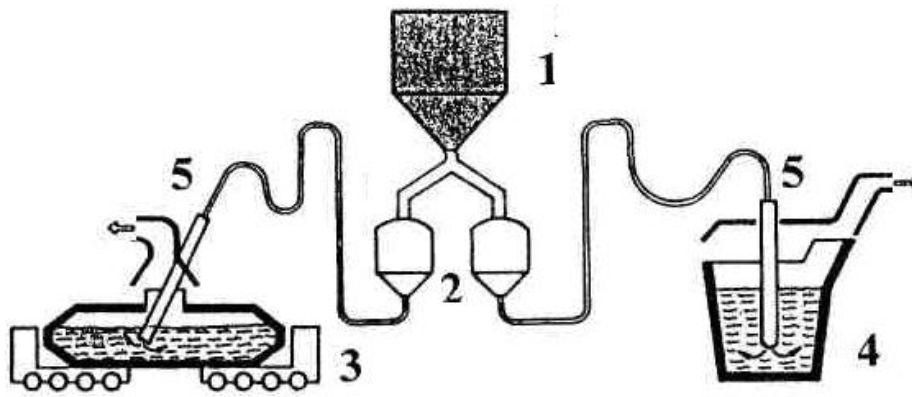
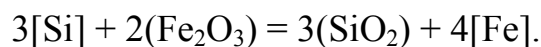


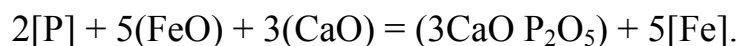
Рис. 9.9. Схема внедоменной обработки чугуна:
 1 – бункер-накопитель с реакционными материалами;
 2 – бункеры-нагнетатели порошкообразных материалов;
 3 – ковш миксерного типа; 4 – грушевидный ковш;
 5 – фурмы для ввода порошкообразных реагентов в жидкий чугун

При обработке синтетическим шлаком на основе CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO достигаются значения L_S более 500 и содержания серы в металле менее 0,001 %.

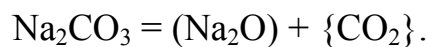
Удаление кремния достигают путем вдувания в чугун молотой железной руды:



Удаление фосфора происходит при обработке чугуна специально приготовленными шлаковыми известково-рудными смесями:

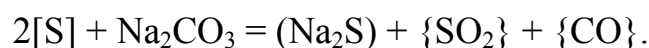


При обработке чугуна в ковшах содой (Na_2CO_3) путем вдувания происходит удаление всех трех элементов. В объеме металла происходит диссоциация соды:



Получающиеся при этом оксид углерода CO_2 окисляет кремний и фосфор, а оксид натрия, являясь более сильным основанием, чем CaO , связывает оксиды кремния и фосфора в прочные силикаты и фосфаты.

Суммарные реакции взаимодействия соды с кремнием, фосфором и серой чугуна записываются следующим образом:



9.3. Продукты доменной плавки

Продуктами доменной плавки являются чугун, шлак, доменный (колошниковый) газ и пыль, извлекаемая из колошникового газа после его очистки, а также новый железосодержащий материал, имеющий торговое название «Синтеком».

Чугун разделяется на три укрупненных класса: передельный, литейный и специальный.

Передельный **чугун** в жидком или твердом состоянии используют для выплавки стали в кислородных конвертерах, мартеновских и электродуговых печах. В его состав входят 4,2...4,9 % С; 0,5...1,2 % Si; 0,2...1,0 % Mn; 0,15...0,20 % P; 0,015...0,050 % S. Около 90 % выплавляемого чугуна предназначено для передела в сталь.

Литейный чугун, по сравнению с передельным, имеет лучшую жидкотекучесть, позволяющую хорошо заполнять литейную форму. Литейные чугуны делятся на марки в зависимости от содержания Si (от 0,5 до 3,75 %), на группы – в зависимости от содержания Mn (от 0,5 до 1,5 %), на классы – в зависимости от содержания P (от менее 0,1 до 1,2 %), на категории – в зависимости от содержания S (от менее 0,01 до 0,05 %).

Специальные чугуны (доменные ферросплавы). К ним относятся доменный ферромарганец с содержанием марганца 70...75 %; зеркальный чугун с содержанием 10...25 % Mn и менее 2 % Si; доменный ферросилиций с содержанием кремния 10...18 %. Доменные ферросплавы используют при выплавке стали. Содержание углерода в них достигает 5...7 %.

К специальным чугунам относят также чугуны с особыми свойствами: термостойкие, износостойкие и др. Для получения особых свойств в чугуны вводят легирующие элементы (Cr, Ni, Mn, Si и др.) Такие чугуны выплавляют либо в вагранках, либо в индукционных печах.

Доменные шлаки содержат 35...40 % SiO₂, 8...18 % Al₂O₃, 40...46 % CaO, 2...10 % MgO и другие оксиды. Доменные шлаки являются сырьем для последующего производства цемента, вяжущих веществ, растворов, бетонов, шлаковой пемзы, минеральной ваты, балласта для железных дорог, щебня для шоссежных дорог, теплоизоляционных и строительных материалов и др. Выход шлака составляет 250...360 кг/т чугуна и определяется содержанием пустой породы в железорудных материалах.

Доменный (колошниковый) газ – это газ, отводимый через колошник из доменной печи. Выход колошникового газа составляет 1700...3000 м³/т чугуна. Газ при выплавке передельного чугуна содержит 25...32 % CO; 10...20 % CO₂; 1,5...5 % H₂; 43...58 % N₂; 0,1...0,3 % CH₄. После очистки от пыли газ используют как топливо с теплотой сгорания 3600...3900 кДж/м³. При вдувании в доменную печь природного газа содержание водорода в доменном газе повышается до 6...8 %, иногда – до

12 %, при этом теплота сгорания возрастает до 4200 кДж/м³. Около 30...50 % доменного газа используют в доменном цехе для обогрева насадок воздухонагревателей. Имеется технологический прием вдувания доменного газа в доменную печь после частичного удаления CO₂, что снижает расход кокса. Остатки доменного газа используют для отопления нагревательных печей прокатных цехов.

Колошниковая пыль – продукт грубой очистки колошниковога газа. Грубую очистку газа осуществляют в сухих пылеуловителях, в которых осаждается до 65...80 % всей пыли, содержащейся в доменном газе. Удельный выход колошниковой пыли составляет 25...75 кг/т чугуна. Она представляет собой смесь мелких частиц (менее 3 мм) всех компонентов шихты, загружаемых в доменную печь: кокса, агломерата, окатышей и т.п. Колошниковую пыль полностью возвращают в производство путем использования ее в агломерационной шихте.

Синтеком – новый железосодержащий материал, получаемый путем заливки железорудных окатышей или агломерата жидким чугуном в различных соотношениях. Этот синтетический материал содержит одновременно железо, углерод и оксиды железа. Синтеком используют как шихтовый материал в конвертерном и электросталеплавильном процессах взамен чугуна или скрапа.

9.4. Процессы двухстадийного производства чугуна

Дальнейшее развитие получения чугуна (в какой-то мере альтернатива доменному процессу), стремление к полной замене кокса на каменный уголь привели к процессам жидкофазного восстановления железа из руд.

Одним из методов решения данной проблемы является двухстадийный процесс, например процесс DIOS (Direct Iron Ore Smelting), схема которого представлена на рис. 9.10.

В данном комплексе последовательно соединены агрегаты жидкофазного восстановления (А), предварительного восстановления в псевдоожиженном слое (Б1) и подогрева в псевдоожиженном слое (Б2).

Агрегат А спроектирован по типу агрегата с жидкой ванной на основе конвертера комбинированного дутья. Жидкофазное восстановление протекает в условиях продувки чистым кислородом через центрально расположенную верхнюю фурму и азотом через днище. Процесс реализован в газоплотном агрегате под повышенным давлением, которое может достигать 3·10⁵ Па. Каменный уголь и флюс загружаются гравитационным способом через горловину. Руда поступает подогретой и предварительно восстановленной в агрегатах Б1, Б2 (первая стадия процесса). Пылевидная руда поступает в газовом потоке, а крупнозернистая руда загружается самотеком.

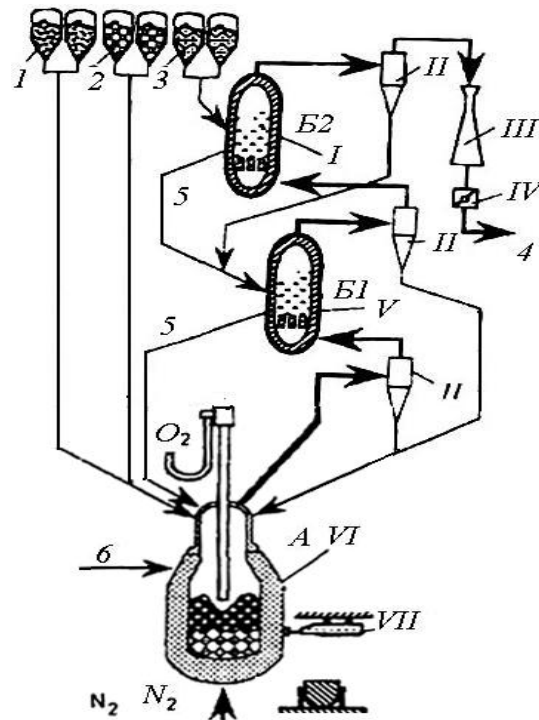


Рис. 9.10. Технологическая схема полупромышленной установки с DIOS-процессом: I – агрегат подогрева (Б2); II – циклон; III – скруббер с трубами Вентури; IV – регулятор давления; V – агрегат предварительного восстановления (Б1); VI – агрегат жидкофазного восстановления (А); VII – машина для вскрытия и забивки летки; 1 – каменный уголь; 2 – флюс; 3 – железная руда; 4 – отходящий газ; 5 – крупнозернистая руда; 6 – уголь для газового реформинга

Жидкий чугун и шлак периодически выпускают через чугунную летку, выполненную в цилиндрической части агрегата.

С целью повышения восстановительной способности отходящего газа, который образуется в агрегатах подогрева и предварительного восстановления, в составе установки предусмотрена система вдувания пылевидного угля для газового реформинга.

Отходящий газ из агрегата жидкофазного восстановления, очищенный от пыли в циклоне, непосредственно подводится в агрегат предварительного восстановления и обеспечивает восстановление руды, подогретой в агрегате Б1.

После предварительного восстановления в псевдоожиженном слое пылевидная фракция руды выносится с потоком газа и улавливается в циклоне на выходе из агрегата. Эта фракция затем объединяется с пылью, уловленной в циклоне на участке между агрегатами А и Б1, и потоком газа транспортируется в агрегат жидкофазного восстановления (вторая, заключительная стадия процесса). Крупнозернистая руда из агрегата предварительного восстановления дозированным расходом поступает в агрегат А.

Агрегат подогрева спроектирован как агрегат с псевдооживленным слоем барботажного типа. Сюда непосредственно поступает отходящий газ из агрегата предварительного восстановления после очистки в циклоне и здесь осуществляется подогрев руды (типа агломерационной). Пылевидная руда, увлекаемая потоком газа, улавливается в циклоне на выходе из агрегата подогрева и вместе с крупной фракцией загружается в агрегат предварительного восстановления.

Отходящий газ после циклона на выходе из агрегата Б2 подвергается окончательной мокрой очистке и выводится из системы.

К настоящему времени наибольшее распространение получила схема, впервые реализованная на заводе фирмы «Искор» в Претории (ЮАР). Разработчики назвали процесс COREX (от англ. Coal-Reduction-Experience). Сущность процесса COREX отображена на рис. 9.11.

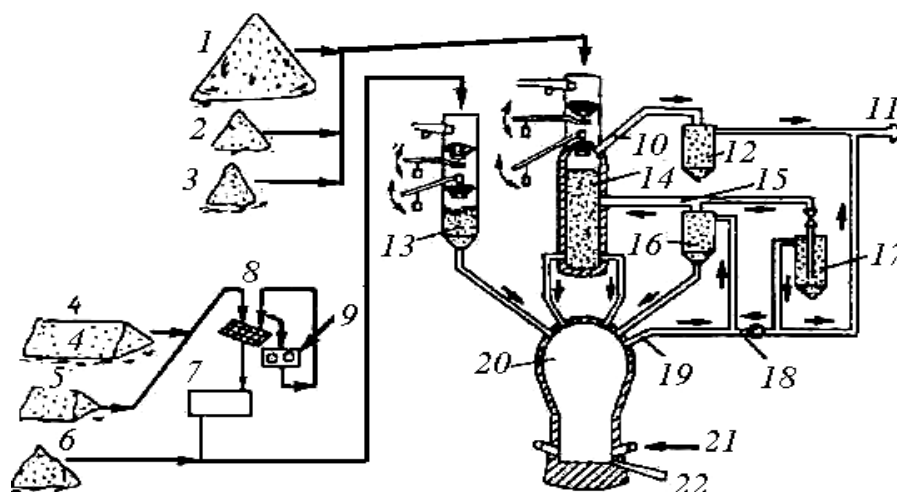


Рис. 9.11. Схема процесса COREX: 1 – железная руда; 2 – известь; 3 – доломит; 4 – уголь; 5 – кокс; 6 – песок; 7 – осушительное устройство; 8 – грохочение; 9 – дробилка; 10 – колошниковый газ; 11 – отходящие газы; 12 – скруббер колошникового газа; 13 – система подачи угля; 14 – восстановительная шахта; 15 – восстановительный газ; 16 – циклон горячей пыли; 17 – скруббер охлаждающего газа; 18 – охлаждающий газ; 19 – продукты газификации; 20 – плавильный агрегат-газификатор; 21 – кислород; 22 – выпуск металла и шлака

В восстановительную шахту 14 загружают кусковую руду (или агломерат, или окатыши, или смесь этих компонентов). Проходя навстречу току восстановительного газа, материал восстанавливается до губчатого железа (до 90 % Fe). Затем губчатое железо шнековым транспортером подается в плавильную газификационную камеру, где происходит окончательное восстановление, плавление и нагрев расплава. Выпуск чугуна и шлака осуществляется так же, как и в обычной доменной печи. Средний состав получаемого чугуна, %: 4,24 C; 0,6 Si; 0,33 S; 0,16 P; температура – 1493 °C;

выход шлака – около 0,45 кг/т продукта; расход (на 1 т чугуна): железной руды – 1497 кг, угля – 1183 кг, флюсов – 424 кг, кислорода – 588 м³.

Восстановительный газ образуется в плавильно-газификационной камере, где газифицируется уголь (газифицирующий агент – кислород). Благодаря высокой температуре под куполом плавильной камеры-газификатора (выше 1000 °С), высшие углеводороды, выделяющиеся из угля, моментально разлагаются на СО и Н₂. Таким образом, в камере не образуются такие нежелательные побочные продукты, как смолы, фенолы и т.п.

Газ, образующийся в газификационной камере, помимо СО и Н₂ содержит также угольную пыль и частицы железа. Мелкая пыль в основном улавливается в циклоне горячей пыли 16 (см. рис. 9.11) и возвращается в газификатор. Специальная кислородная горелка дожигает углерод в пыли до СО, а также расплавляет золу и другие элементы пыли. Газы, выходящие из циклона 16, подаются в восстановительную камеру-шахту 14. Здесь одновременно с десульфурацией газа происходит восстановительный процесс. С учетом добавления охлаждающего газа 18 температура восстановительного газа 15 находится в оптимальном интервале от 800 до 850 °С. Газ, выходящий из восстановительной шахты, очищается и охлаждается в скруббере 12, и затем его можно использовать или для производства электроэнергии, или на химических производствах, или на расположенных рядом агрегатах твердофазного восстановления железа (последний вариант предпочтительнее). Комбинирование процесса COREX с прямым восстановлением позволяет получить экономичный качественный продукт.

На рис. 9.12 представлены другие схемы процессов, разрабатываемые за рубежом. Во всех случаях предусмотрено использование отходящих газов для подогрева и восстановления руды.

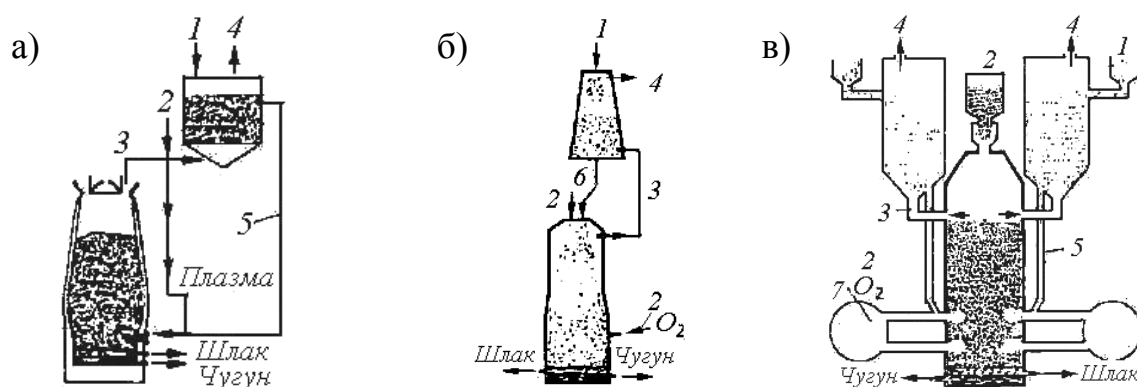


Рис. 9.12. Варианты процессов жидкофазного восстановления:

а – PLASMAMELT, б – SUMITOMO, в – KAWASAKI:

1– железная руда (окатыши); 2 – уголь (кокс); 3 – восстановительный газ;

4 – отходящие газы; 5 – частично восстановленная руда;

6 – полупродукт; 7 – горячее дутье

На рис. 9.13 представлена схема печи ПЖВ другого типа: конструкции МИСиС, установленной на Новолипецком металлургическом комбинате.

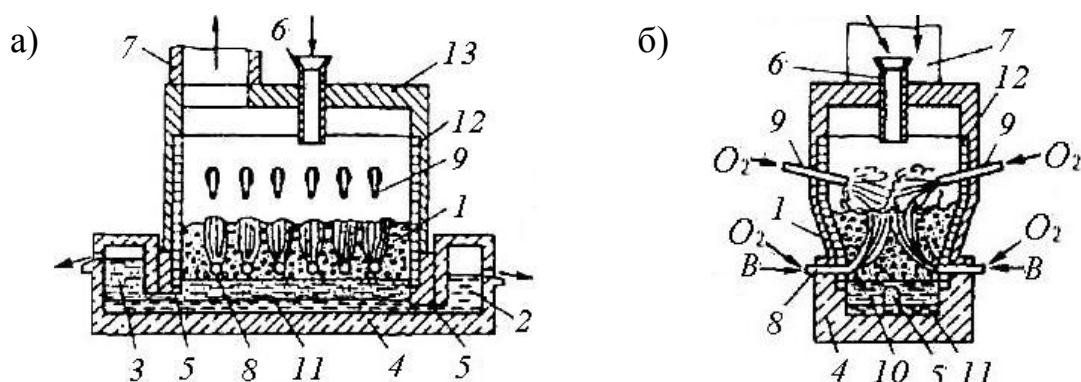


Рис. 9.13. Схема установки ROMELT:

продольный (а) и поперечный (б) разрезы:

- 1 – барботируемый слой шлака; 2 – металлический сифон (отстойник);
- 3 – шлаковый сифон (отстойник); 4 – горн с подиной; 5 – переток;
- 6 – загрузочная воронка; 7 – дымоотводящий патрубок;
- 8 – фурмы нижнего ряда (барботажные);
- 9 – фурмы верхнего ряда (для дожигания); 10 – слой спокойного шлака;
- 11 – жидкий металл; 12 – водоохлаждаемые кессоны; 13 – свод

По предложению авторов процесса «Российская плавка» для международного наименования в коммерческих целях процессу присвоен товарный знак ROMELT. Восстановительная плавка происходит в жидкой шлаковой ванне, продуваемой кислородсодержащим дутьем. Источником тепла в процессе служит энергетический уголь, он же является восстановителем.

Главная особенность процесса – одностадийность получения чугуна. Она обеспечивается за счет использования принципа дожигания выделяющихся из ванны восстановительных газов в одношлаковом пространстве агрегата через ряд специальных фурм. При этом происходит возвращение большей части тепла от дожигания обратно в шлаковую ванну для обеспечения протекания реакций восстановления. Физическое тепло отходящих из агрегата газов используется в котле-утилизаторе конвертерного типа, и далее охлажденные газы направляются на газоочистку.

В процессе обеспечиваются условия десульфурации, т.к. до 90 % всей серы шихты уносится отходящими газами в виде SO_2 , SO_3 , CS , CS_2 , COS . Шлак в этих условиях, поглощая не более 10 % серы шихты, обеспечивает выплавку кондиционного по сере чугуна. При основности шлака CaO/SiO_2 около 1,0 в нем содержится 2,2 % железа. Наличие в шлаке заметного содержания оксидов железа обеспечивает удаление до 40 % P шихты. Содержание кремния и марганца в получаемом чугуне – до 0,1 %. Преимуществом процесса является возможность использования

необогатенных железных руд и дешевых энергетических углей (такие угли в 2...3 раза дешевле коксующихся). Отсутствие операций обогащения железной руды, агломерации, производства окатышей сокращает потери железа (по расчетам – на 15...29 %).

9.5. Контрольные вопросы

1. Как устроена современная доменная печь? Приведите схему и назовите основные элементы конструкции.
2. Какие засыпные аппараты применяют в доменных печах? Опишите их схемы, особенности работы.
3. Каков принцип работы доменного воздухонагревателя? Приведите схему.
4. Каковы физико-химические особенности горения топлива в доменной печи?
5. Как изменяется состав и температура газов в зоне горения у фурм?
6. Какие процессы происходят в зонах косвенного, смешанного и прямого восстановления?
7. В какой зоне и как происходит образования чугуна и шлака?
8. Каково поведение серы при получении чугуна и каковы методы его внедоменной обработки?
9. Назовите основные продукты доменной плавки и их применение.
10. Каковы причины возникновения двухстадийных процессов производства чугуна? Дайте характеристику основных методов.

10. МЕТАЛЛУРГИЯ СТАЛИ

В настоящее время сталь выплавляют в кислородных конвертерах, дуговых электропечах и мартеновских печах. В России при объеме производства стали в 2003 г. 62,7 млн т доля конвертерной стали составила 62,0 %, мартеновской стали – 23,0 %, электростали – 15,0 %. В 2012 г. в России было произведено 70,6 млн т стали – это пятое место в мире после КНР (716,5 млн т): Японии (107,2 млн т); США (88,6 млн т); Индии (76,7 млн т).

Современная технология выплавки стали состоит из двух этапов. На первом этапе в сталеплавильном агрегате (кислородном конвертере, дуговой электропечи) готовят жидкий металлический продукт, имеющий определенные состав и температуру. Это еще не сталь в полном понимании этого слова. Жидкий металлический продукт, получаемый в сталеплавильном агрегате и выпускаемый в сталеразливочный ковш, становится сталью на втором этапе – этапе ковшовой металлургии. На этом этапе в металлический расплав вводят необходимое количество легирующих элементов,

раскисляют его, удаляют серу и растворенные газы, точно устанавливают заданные состав и температуру. Готовую расплавленную сталь разливают в слитки или в непрерывнолитые заготовки.

При производстве стали используют исходные (сырые) материалы, жидкий или твердый чугун, прямовосстановленное железо, стальной лом (скрап), синтеком, шлакообразующие материалы (известь, боксит, плавиковый шпат, железную руду), легирующие добавки и раскислители (ферромарганец, ферросилиций, феррохром, никель и др.), топливо (природный газ, уголь), окислители (кислород, воздух), инертные газы (аргон, гелий, азот).

Стальной лом, наряду с чугуном и ПВЖ, является важнейшей составляющей шихтовых материалов сталеплавильного производства. По типам источников поступления стальной лом классифицируется на следующие виды:

- 1) оборотный лом (скрап и обрезь сталеплавильных и прокатных цехов);
- 2) новый лом (отходы машиностроительных и автомобильных предприятий);
- 3) старый (амортизационный) лом (машины, оборудование, инструменты, потерявшие потребительскую стоимость);
- 4) собираемый лomoизготовителями обезличенный лом.

Стальной лом в зависимости от химического состава, габаритов и формы подразделяют на категории (А – углеродистый лом, Б – легированный лом), по содержанию легирующих элементов его подразделяют на 67 групп и 28 видов по габаритам, насыпной плотности и другим параметрам (ГОСТ 2787-75 «Металлы черные вторичные. Общие технические условия»).

Подготовка стального лома проводится с целями:

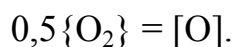
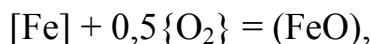
- 1) сортировки по химическому составу и физическому состоянию;
- 2) придания стальному лому требуемых форм, размеров и плотности.

Для придания лому необходимых размеров используют огневую газокислородную резку монолитных кусков. Возможно также их разделение взрывом. Длинномерные отходы и смешанный лом подвергают резке на куски заданной длины (не более 1 м) с помощью гидравлических ножниц. Легковесный стальной лом для увеличения его плотности подвергают прессованию с получением пакетов необходимых размеров, например 0,5х0,5х0,5 м.

10.1. Основные реакции сталеплавильных процессов

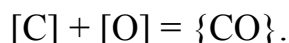
Выплавка стали в конвертерах, мартеновских и дуговых электропечах связана с окислительными процессами. В этих процессах под действием кислорода происходит окисление примесей чугуна, ПВЖ, лома, синтекома.

Окисляются углерод, кремний, марганец, фосфор, металлическая основа – железо. Источником кислорода является атмосфера сталеплавильного агрегата и газообразный кислород чистотой более 99 % (остальное – азот), который под давлением с помощью специальных водоохлаждаемых фурм вдувают в металлический расплав. Кислород, внедряясь в расплав, образует реакционный кратер с развитой поверхностью раздела металл – газ. На этой поверхности раздела (реакционной зоне) протекают ключевые реакции окислительных процессов – растворение кислорода в железе и шлаке:



Кислород, растворенный в железе $[\text{O}]$, и оксид железа в шлаке (FeO) являются источниками кислорода для окисления остальных примесей железа.

Окисление углерода. Важнейшей реакцией сталеплавильных процессов является окисление углерода, растворенного в жидком железе:



Оксид CO не растворяется в жидком железе и в виде газообразной фазы покидает расплав.

При всплывании пузырьки CO перемешивают расплав, способствуют выравниванию температуры в объеме металла, увеличению поверхности раздела металл – газ, металл – шлак и благоприятно воздействуют на протекание других реакций и нагрев металла.

Константа равновесия реакции окисления углерода K равна:

$$K = p_{\{\text{CO}\}}/a_{[\text{C}]a_{[\text{O}]},$$

где $p_{\{\text{CO}\}}$ – парциальное давление оксида углерода; $a_{[\text{C}]}$, $a_{[\text{O}]}$ – активности углерода и кислорода, растворенных в железе.

При выражении $p_{\{\text{CO}\}}$ в атмосферах температурная зависимость константы равновесия описывается уравнением

$$\lg p_{\{\text{CO}\}} = 1160/T + 2,00.$$

При $T = 1873 \text{ K}$ ($1600 \text{ }^\circ\text{C}$) имеем: $p_{\{\text{CO}\}} = 416$.

Константу равновесия реакции окисления углерода с определенным приближением (для разбавленных растворов при $[\text{C}] < 1 \%$) представляют в следующем виде:

$$K = p_{\{CO\}} / ([C] [O]), \quad (10.1)$$

где [C], [O] – концентрации углерода и кислорода, растворенных в стали, %.

Из выражения (10.1) следуют два вывода:

1) Можно достичь весьма низких концентраций кислорода в стали за счет взаимодействия с углеродом, если плавку проводить при низких значениях $p_{\{CO\}}$ (плавка в вакууме, углеродное раскисление металла):

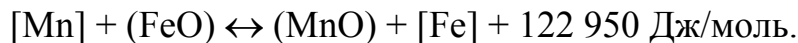
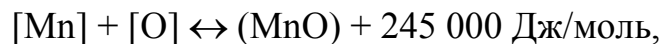
$$[O] = p_{\{CO\}} / (K[C]).$$

2) Можно достичь весьма низких (менее 0,01 %) концентраций углерода, если его окисление вести при низких давлениях $p_{\{CO\}}$ (вакуумное обезуглероживание – процесс ведут путем продувки металла газообразным кислородом в условиях вакуума):

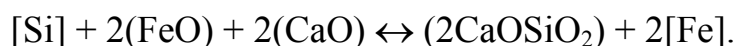
$$[C] = p_{\{CO\}} / (K[O]).$$

Окисление металлических и других неметаллических примесей железа сопровождается образованием конденсированных (жидких или твердых) фаз, которые в силу меньшей, по сравнению с расплавленным железом, плотности всплывают на его поверхность и образуют совместно с присаживаемыми флюсами жидкий шлак.

Окисление марганца:



Окисление кремния при одновременном участии оксида кальция CaO в шлаке:

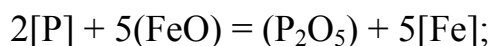


Окисление фосфора при одновременном участии оксида кальция CaO в шлаке:

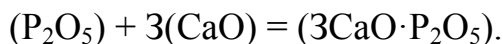


Окисление (удаление из металла) фосфора называют дефосфорацией. Удаление из металла фосфора (дефосфорация) протекает в два этапа:

1) окисление фосфора:

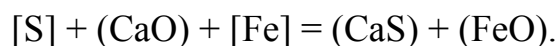
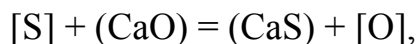


2) связывание оксида фосфора в сравнительно прочное соединение трифосфата кальция:



Для успешной дефосфорации необходимо осуществлять раннее образование гомогенного основного шлака (50...55 % CaO) с высокой окислительной способностью шлака (не менее 15...18 % FeO) при основности 2,8...3,5. Показателями процесса дефосфорации служит коэффициент распределения фосфора $L_P = (P_2O_5)/[P]$ и степень дефосфорации $\eta = P_H/P_K$.

Удаление серы. Одновременно с реакциями окисления происходит перераспределение серы между расплавленным металлом и шлаком:



Реакция удаления серы успешно протекает только при низких активностях кислорода в металле и шлаке. В окислительных процессах коэффициент распределения серы между шлаком и металлом вычисляется по формуле

$$L_S = (S)/[S]$$

и равен 6...10, а в специальных процессах по десульфурации металла в условиях очень низкого окислительного потенциала L_S может достигать 500.

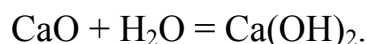
Шлакообразование. В сталеплавильных процессах важную роль играет шлак. Через шлак происходит передача кислорода и других газов, в шлак переходят оксиды окислившихся элементов (за исключением оксида углерода CO, переходящего в газовую фазу). В шлак переходит сульфид кальция CaS. Через шлак происходит обмен металла с газовой фазой агрегата и передача тепла.

Шлак образуется за счет оксидов окислившихся элементов шихты (FeO, Fe₂O₃, MnO, SiO₂, P₂O₅), сульфида серы CaS, неметаллических поверхностных примесей шихтовых материалов, особенно лома (песка, ржавчины), оксидов огнеупорной кладки сталеплавильного агрегата (MgO, CaO), а также соединений флюсов (CaO, CaF₂, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃). Сталеплавильные процессы требуют более высокой основности шлака (2,5...4,0).

Главным флюсом сталеплавильных шлаков является известь металлургическая, получаемая путем обжига известняка:



В известняке должно быть минимум SiO_2 и сульфатов (CaSO_4 и BaSO_4). Свежеобожженная известь не должна долго храниться на воздухе из-за поглощения влаги:



Гидратированную известь нельзя использовать при выплавке стали, т.к. она становится источником водорода в металле:



Газы в стали. На всех этапах производства жидкие чугун и сталь контактируют с воздухом. Газы воздуха – кислород, азот и водород (в виде влаги H_2O) – способны растворяться в металлическом расплаве, а также в твердом металле.

В жидком металле газы находятся в растворе, а в твердом металле они могут находиться в растворах (растворы внедрения) или химических соединениях – оксидах и нитридах (гидриды в стали не образуются). Газы, даже при их концентрации в сотые и тысячные доли процента, оказывают существенное влияние на свойства металла (как правило, отрицательное), поэтому вопросам удаления газов из металла всегда уделяют особое внимание.

Растворение двухатомных газов (O_2 , H_2 , N_2) в расплавленном железе протекает с диссоциацией молекул на атомы.

Растворимость газа в расплавленном металле пропорциональна квадратному корню из парциального давления (закон Сивертса). Соответственно, имеем:

$$\{\text{O}_2\} = 2[\text{O}],$$

$$[\text{O}] = K_{\text{O}}(p_{\text{O}_2})^{1/2},$$

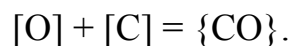
$$\{\text{H}_2\} = 2[\text{H}],$$

$$[\text{H}] = K_{\text{H}}(p_{\text{H}_2})^{1/2},$$

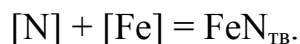
$$\{\text{N}_2\} = 2[\text{N}],$$

$$[\text{N}] = K_{\text{N}}(p_{\text{N}_2})^{1/2}.$$

При переходе железа из расплавленного состояния в твердое (процесс кристаллизации) растворимость газов резко снижается. Это приводит к выделению по границам зерен кислорода в виде оксида железа FeO или (в присутствии в стали углерода) пузырей CO за счет течения реакции



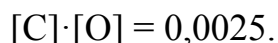
Водород выделяется в молекулярном состоянии $2[\text{H}] = \{\text{H}_2\}$ и образует в слитках дефект под названием флокены. Азот выделяется в виде дисперсных частиц нитридов железа FeN , понижающих пластичность стали:



В расплавленном железе растворимость кислорода зависит от температуры.

При температуре $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (1873 K) растворимость кислорода равна $0,23\%$, а при температуре $1700\text{ }^\circ\text{C}$ (1973 K) она равна $0,34\%$. В расплавленном железе при температуре кристаллизации $1539\text{ }^\circ\text{C}$ растворимость кислорода равна $0,175\%$, а в твердом железе $\delta\text{-Fe}$ при той же температуре она более чем в 10 раз меньше и равна $0,0156\%$.

При достижении предела растворимости кислорода на поверхности расплавленного железа возникает шлаковая фаза, состоящая полностью из оксида железа (FeO), то есть наступает обратимое равновесие. Между содержаниями кислорода и углерода в стали устанавливается равновесие, выражающееся при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ соотношением



Вакуумная обработка расплавленной стали с целью удаления из нее растворенных газов основана на зависимости растворимости газов от их парциального давления. При обработке больших масс расплавленной стали (до $380\text{...}400\text{ т}$) удастся достичь в вакуумных камерах давления 100 Па и менее. В методах спецэлектрометаллургии плавку ведут при давлении до $0,1\text{ Па}$.

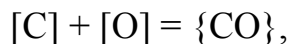
При вакуумной обработке удастся не менее чем в 2 раза понизить содержание водорода и азота по обратимым реакциям:

1) содержание водорода в реакции $2[\text{H}] = \{\text{H}_2\}$ понижается с $0,0005$ до $0,0002\%$;

2) содержание азота в реакции $2[\text{N}] = \{\text{N}_2\}$ понижается с $0,004\text{...}0,010$ до $0,002\text{...}0,003\%$.

Кислород по реакции $2[\text{O}] = \{\text{O}_2\}$ удалить не представляется возможным, т.к. технически не реально достичь давлений менее $10^{-3}\text{...}10^{-5}\text{ Па}$.

Кислород при вакуумировании удаляется благодаря взаимодействию с углеродом по реакции

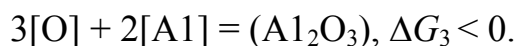
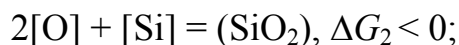
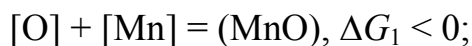


равновесие которой смещается в сторону образования и удаления CO при понижении p_{CO} .

Раскислением называют процесс удаления растворенного в стали кислорода путем взаимодействия с элементами, получившими название раскислители, обладающими большим химическим сродством к кислороду,

чем железо и углерод. Углерод выступает раскислителем в условиях вакуума. В качестве раскислителей используют марганец, кремний и алюминий. В особых случаях используют ванадий, ниобий, титан, редкоземельные элементы Ce, La и др.

Реакции раскисления записывают следующим образом:



В этих реакциях $\Delta G_1 < \Delta G_2 < \Delta G_3$. Следовательно, раскислительная способность повышается в ряду $\text{Mn} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{Al}$. Марганец и кремний используют в виде сплавов с железом (ферромарганец, ферросилиций), а алюминий – в чистом виде. Иногда используют комплексные сплавы, состоящие из двух и более различных элементов.

Раскислительная способность элементов повышается при снижении температуры стали.

Продуктом реакций раскисления являются чистые оксиды или их растворы в твердом или жидком состоянии. Их называют первичными неметаллическими включениями. Неметаллические включения имеют меньшую плотность, чем расплавленная сталь, поэтому они всплывают. Скорость всплытия включений $V_{\text{вкл}}$, м/с описывается уравнением Стокса:

$$V_{\text{вкл}} = (2/9)(gr_{\text{вкл}}^2(\rho_{\text{ст}} - \rho_{\text{вкл}})/\eta),$$

где g – ускорение свободного падения ($9,81 \text{ м/с}^2$); $r_{\text{вкл}}$ – радиус включений, м; $\rho_{\text{ст}}$ – плотность расплавленной стали (7000 кг/м^3); $\rho_{\text{вкл}}$ – плотность включений ($2500...5500 \text{ кг/м}^3$); η – коэффициент динамической вязкости жидкой стали ($0,0050...0,0085 \text{ Па}\cdot\text{с}$).

Крупные включения ($r_{\text{вкл}} > 30 \text{ мкм}$) всплывают быстро, а мелкие ($r_{\text{вкл}} < 10 \text{ мкм}$) могут долго оставаться в жидкой стали и переходить при отвердевании в слиток или непрерывнолитую заготовку. Наиболее неблагоприятные условия для удаления включений из металла создаются тогда, когда эти включения (так называемые вторичные включения) образуются в процессе отвердевания стали. Образование включений (третичных) продолжается и в твердой стали. В обычной стали содержится $0,01...0,02 \%$ включений. Более низкое содержание включений достигают за счет методов глубокого раскисления стали углеродом под вакуумом благодаря смещению равновесия реакции $[\text{C}] + [\text{O}] = \{\text{CO}\}$ вправо.

Легирование. Большинство марок стали относится к категории легированных, то есть содержащих помимо железа и углерода другие элементы в повышенных количествах. Это Mn, Si, Ni, Cr, W, Mo, V, Cu, Al, Ti и др.

Многие легирующие элементы являются одновременно раскислителями. Для легирования используют как чистые элементы (Cu, Ni, Al), так и их сплавы с железом с различным содержанием легирующих элементов (ферромарганец, ферросилиций, феррохром, ферровольфрам, ферротитан и др.). Элементы Mn, Si, W, Cr, Al, Ti и другие обладают более высоким сродством к кислороду, чем железо и углерод, поэтому их следует вводить в сталь после раскисления. Элементы Cr, Ni, Mo не окисляются в присутствии железа, их можно вводить в сталь в любой период плавки.

10.2. Конвертерное производство стали

Массовое производство стали началось с 1855 г. после создания англичанином Генри Бессемером конвертерного процесса. Процесс протекал в цилиндро-коническом агрегате со скошенной горловиной, имеющем кислую (из динаса и кварцевого песка, содержание $\text{SiO}_2 > 96\%$) футеровку.

Вторым важным конвертерным процессом был томасовский, осуществленный англичанином Сиднеем Томасом в 1878 г. для переработки в сталь высокофосфористых чугунов (1,6...2,0 % P) с получением фосфатшлаков (с содержанием 16...25 % P_2O_5), применяемых в качестве удобрения. Томасовский процесс проводили в конвертере с основной футеровкой, выполненной из обожженного доломита ($\text{MgO} \cdot \text{CaO}$).

Сущность бессемеровского и томасовского процессов заключается в том, что залитый в конвертер чугун продувают снизу воздухом. Кислород воздуха окисляет примеси чугуна (кремний, марганец, углерод, частично железо, в томасовском процессе и фосфор), в результате чего он превращается в сталь. Тепло, выделяющееся при окислении примесей чугуна, обеспечивает нагрев стали до температуры выпуска (1580...1600 °C).

Бессемеровская и томасовская сталь была низкого качества из-за повышенного содержания азота, серы и фосфора.

Бессемеровский и томасовский конвертерные процессы в 1960 – 1970-х гг. уступили место кислородно-конвертерным процессам, обеспечившим при высокой производительности высокое качество стали и возможность переработки значительной доли скрапа, а также чугунов любого химического состава.

В кислородно-конвертерных процессах воздух как источник азота в стали и балласт с тепловой точки зрения заменен на кислород чистотой 99,2...99,9 %.

В промышленном масштабе кислородно-конвертерный процесс был впервые осуществлен в 1952 – 1953-х гг. в Австрии на заводах в г. Линце и г. Донавице. По первым буквам этих городов процесс получил название ЛД, используемое в зарубежной европейской практике. В США и Японии этот процесс называют BOF (от англ. Basic Oxygen Furnace). Замена воздуха на кислород позволила получить сталь с содержанием азота 0,002...0,005 %.

При окислении примесей кислородом возникает избыток тепла, что требует охлаждения металла. В качестве охладителя используют стальной углеродистый лом в количестве 20...25 % от массы металлошихты (остальное – жидкий чугун).

Наиболее простым и самым распространенным вариантом конвертерных процессов является проведение плавки в одношлаковом режиме при использовании передельного чугуна с содержанием фосфора не более 0,2 %.

Устройство кислородных конвертеров с верхней продувкой. На рис. 10.1 приведена схема кислородного конвертера. Кислородный конвертер представляет собой симметричный цилиндро-конический сосуд. Конвертер имеет стальной кожух, закрепленный в несущем кольце. В несущем кольце установлены две цапфы. Цапфы позволяют наклонять конвертер для завалки лома, заливки чугуна и выпуска продуктов плавки.

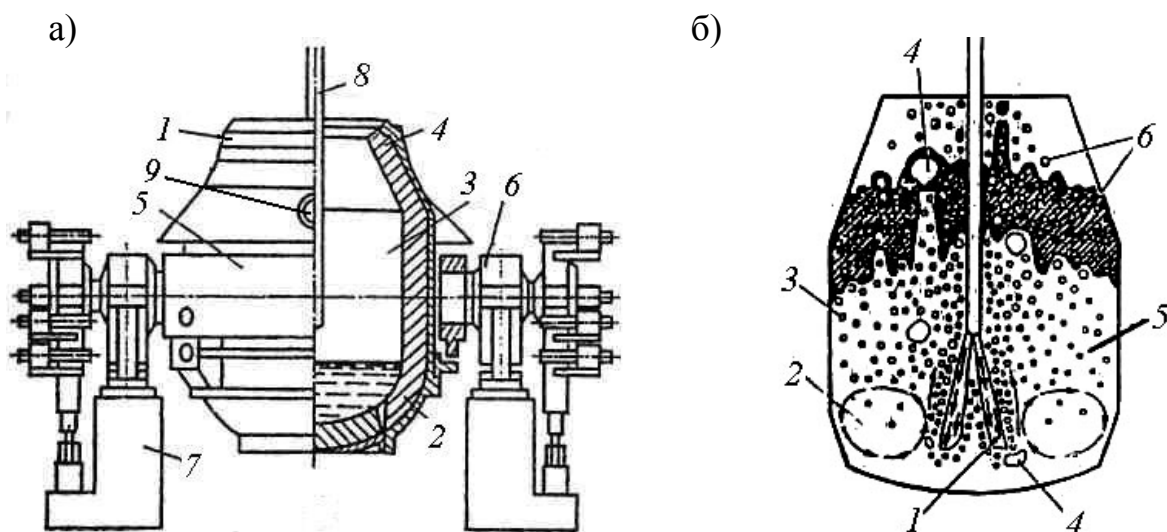


Рис.10.1. Кислородный конвертер:

а – схема конструкции: 1 – корпус; 2 – огнеупорная футеровка; 3 – рабочее пространство; 4 – горловина; 5 – опорное кольцо; 6 – опорный подшипник; 7 – станина; 8 – водоохлаждаемая фурма для подвода кислорода; 9 – выпускная летка;

б – структура ванны при продувке кислородом сверху:

1 – зона продувки (зона прямого реагирования металла с кислородом); 2 – зона циркуляции металла; 3 – пузыри; 4 – крупные газовые полости; 5 – металл; 6 – шлак

Конвертер имеет огнеупорную основную футеровку, состоящую из двух слоев: арматурного и рабочего. Арматурный слой (слой длительной работы) примыкает к кожуху, он имеет толщину 110...250 мм. Арматурный слой предназначен для снижения теплопотерь и защиты кожуха в случае прогара рабочего слоя. Внутренний (или рабочий) слой изнашивается во время работы и его заменяют при ремонтах футеровки, его толщина со-

ставляет 500...800 мм. Наилучшую стойкость имеет футеровка из периклазоуглеродистых кирпичей (из плавленного периклаза с 10...20 % углерода). Для повышения стойкости на футеровку после выпуска металла периодически наносят шлаковый гарнисаж путем раздува шлака, предварительно загущенного доломитом до содержания в шлаке 10...12 % MgO, азотом, подаваемым через кислородную фурму. Стойкость такой футеровки достигает 4500...5000 плавов (120...160 суток работы конвертера).

Конвертер имеет сферическое или сфероконическое днище, цилиндрическую часть и коническую суживающуюся горловину. В месте перехода цилиндрической части к конической горловине расположено отверстие (летка) для выпуска стали. При выпуске производят отсечку шлака от стали. Это необходимо для успешного проведения последующих операций ковшовой металлургии, т.к. конвертерный шлак содержит оксид железа (источник кислорода), оксид фосфора и сульфид кальция (возможен обратный переход фосфора и серы в металл – явление рефосфорации и ресульфурации). Одним из способов отсечки шлака от металла является введение в отверстие (летку) при появлении шлака огнеупорного конуса или шара, имеющих плотность больше плотности шлака, но меньше плотности металла. Шлак сливают в шлаковую чашу через горловину, наклонив конвертер в противоположную от летки сторону.

Кислород вдувают в металл с помощью кислородной фурмы. Фурму вводят в конвертер сверху по центру. Фурма состоит из трех концентрических (соосных) труб: по центральной трубе подают кислород, по двум другим подводят и отводят воду для охлаждения фурмы. Длина фурмы достигает 27 м. Высоту фурмы над металлической ванной изменяют по ходу плавки: от 4...5 м от уровня ванны в спокойном состоянии в начале продувки до 1,8...2,4 м в середине продувки и 1,2...2,0 м в конце продувки.

Самая ответственная часть фурмы (ее нижняя часть) – это головка (рис. 10.2). Она расположена вблизи реакционного кратера внедрения кислорода в металл. Головку изготавливают из меди, имеющей высокую теплопроводность, методом сварки из штампованных деталей или литья. В головке имеются 4...6 отверстий (сопел Лавалья) для прохода кислорода. Сопла Лавалья позволяют кислороду истекать со сверхзвуковой скоростью.

Расход кислорода на 1 т стали составляет 50...55 м³ при давлении в фурме перед соплами более 1 МПа. Кислород подают с удельной интенсивностью 4...5 м³/(т·мин). Продолжительность продувки – 10...15 мин. Средний за плавку коэффициент усвоения кислорода металлом составляет 90...95 %.

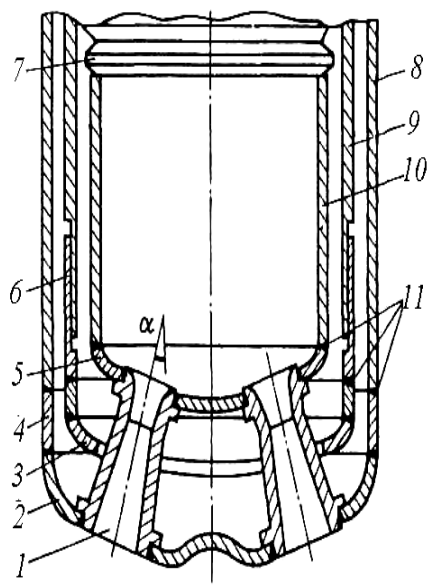


Рис. 10.2. Сварная головка кислородной фурмы:
 1 – сопло Лавалья (медь); 2 – наружная тарелка (медь);
 3 – распределитель воды; 4 – стальной патрубков;
 5 – внутренняя тарелка; 6 – телескопическое соединение;
 7 – компенсатор; 8, 9, 10 – стальные трубы;
 11 – места сварки при смене головки

Технология плавки. На рис. 10.3 схематически показаны отдельные операции плавки стали в кислородном конвертере.

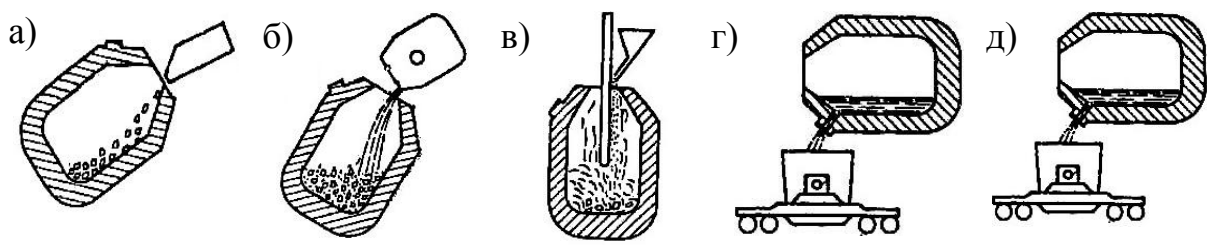


Рис. 10.3. Рабочее положение конвертера при выполнении различных операций:
 а – загрузка скрапа; б – заливка чугуна;
 в – продувка и подача сыпучих; г – выпуск металла;
 д – слив шлака

Технологический цикл плавки состоит из следующих операций, продолжительность которых приведена в табл. 10.1.

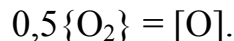
Таблица 10.1

Продолжительность операций технологического цикла плавки

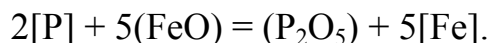
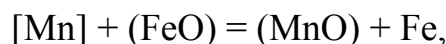
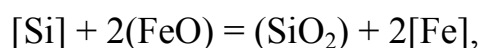
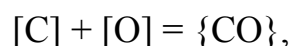
Наименование операции	Время, мин
Загрузка скрапа	3...4
Продувка металла кислородом	10...25
Взятие пробы, ожидание анализа	3...4
Слив (выпуск) металла	5...10
Слив шлака	1...2
Осмотр и подготовка конвертера к очередной плавке, в том числе нанесение гарнисажа на футеровку	0...5
Общая длительность плавки	25...50

Продолжительность продувки определяется удельной интенсивностью подачи кислорода.

Поведение составляющих чугуна при продувке. С самого начала продувки при внедрении струи кислорода в металл и образовании реакционного кратера на его поверхности начинают протекать реакции окисления:



Кислород, растворенный в металле и шлаке, окисляет углерод, кремний, марганец и фосфор по следующим реакциям:



На рис. 10.4 показано изменение состава металла и шлака по ходу продувки в кислородном конвертере. Весь кремний и большая часть марганца выгорают в первые минуты продувки. Их более быстрое окисление (по сравнению с углеродом) объясняется более высоким сродством к кислороду при температурах менее 1500 °С. Реакция окисления марганца обратима, и во второй половине продувки возможно частичное восстановление марганца.

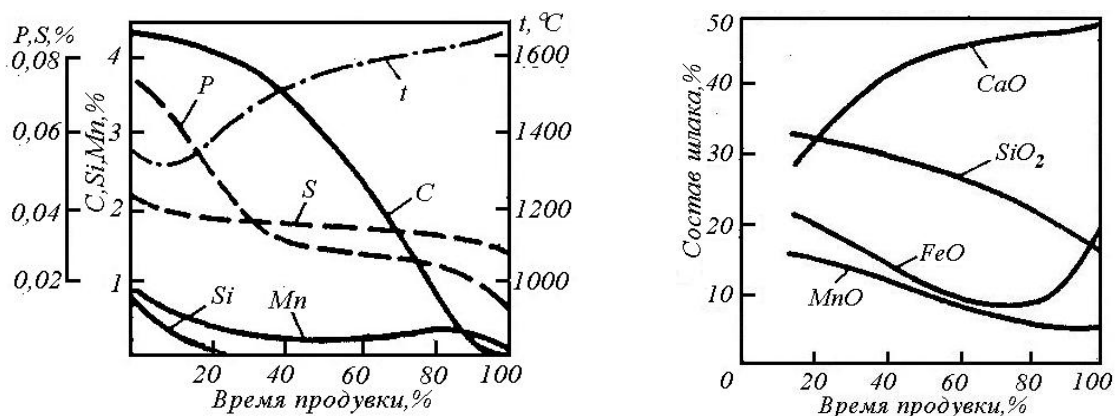
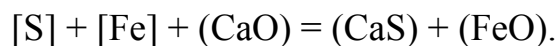


Рис. 10.4. Изменение состава металла (а) и шлага (б) по ходу продувки в кислородном конвертере

Окисление углерода в кислородном конвертере протекает преимущественно до СО. Продукт окисления углерода, образуя пузыри, всплывает, перемешивает металл и шлак, вспенивает их, создает шлако-металлическую эмульсию. Во второй половине продувки, при бурном окислении углерода, шлако-металлическая эмульсия может заполнить весь объем конвертера (см. рис. 10.1, б) вплоть до выброса эмульсии из конвертера. Выброс предотвращается уменьшением расхода кислорода или подъемом фурмы.

Благодаря высоким (до 2300 °С) температурам в реакционной зоне и высокому начальному содержанию оксида железа FeO в шлаке (более 20 %) происходит раннее шлакообразование с растворением подаваемой порциями сверху извести. Поэтому окислившийся до P₂O₅ фосфор связывается в трифосфат кальция, обеспечивая быструю дефосфорацию уже в первой половине продувки. Коэффициент распределения фосфора между шлаками и металлом в условиях кислородно-конвертерного процесса равен 50...100. Степень дефосфорации $\eta = P_n/P_k$ равна 5...10.

В кислородно-конвертерном процессе происходит частичное удаление серы из металла. Часть серы (5...10 %) окисляется кислородом дутья и удаляется в виде SO₂. Остальная сера распределяется между шлаком и металлом по реакции десульфурации



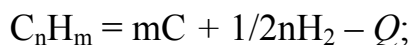
Коэффициент распределения серы между шлаком и металлом невелик:

$$L_S = (S)/[S] = 2...6.$$

Окончание продувки осуществляют двумя способами: с остановкой продувки на заданном содержании углерода или с продувкой до низких содержаний углерода с последующим науглероживанием и доводкой в ковше путем присадки расчетного количества молотого кокса и ферросплавов.

Разновидности конвертерных процессов. В настоящее время имеется три основных разновидности конвертерных процессов (рис. 10.5):

- 1) процесс ЛД с верхней продувкой кислородом через фурму;
- 2) процесс ОБМ с продувкой кислородом через донные фурмы. Для охлаждения реакционной зоны и защиты днища от разрушения струю кислорода защищают оболочкой из природного газа CH_4 , пропана C_3H_8 или жидкого топлива; углеводороды в контакте с жидким металлом разлагаются с поглощением тепла:



- 3) комбинированный процесс с верхней продувкой кислородом и вдуванием через дно сквозь пористые блоки или щелевые фурмы азота или аргона (иногда с добавкой кислорода).

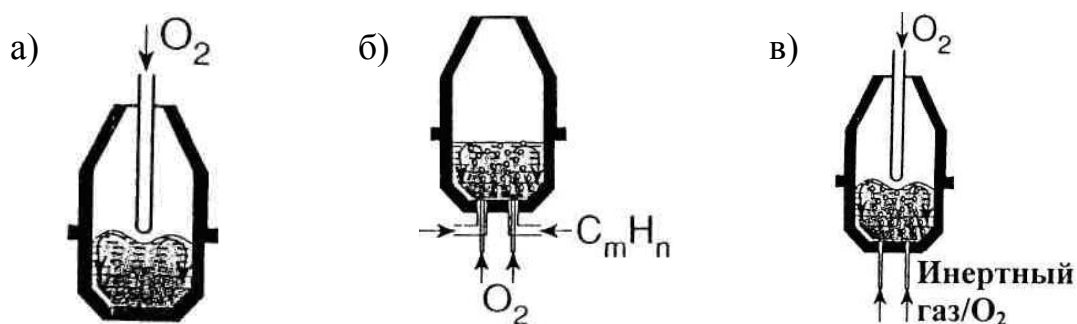


Рис. 10.5. Схема разновидностей кислородно-конвертерных процессов: а – процесс ЛД; б – процесс ОБМ; в – комбинированный процесс

Преимущества и недостатки различных конвертерных процессов приведены в табл. 10.2.

Таблица 10.2

Преимущества и недостатки конвертерных процессов

Процесс	Преимущества	Недостатки
ЛД	Гибкость, хорошее шлакообразование	Возможность переокисления металла, бурное течение реакций, недостаточное перемешивание металла
ОБМ	Низкая окисленность металла и шлака, хорошее перемешивание ванны, спокойное течение реакций	Замедленное шлакообразование, пониженный расход лома
Комбинированный	Низкая окисленность металла и шлака, хорошее перемешивание ванны, спокойное течение реакций, хорошее шлакообразование, гибкость	Нет

Наиболее широкое распространение получил комбинированный конвертерный процесс.

10.3. Электрометаллургия стали

Для сталеплавильного производства наибольшее значение имеют дуговые электропечи, работающие при атмосферном давлении.

По типу применяемого тока печи делятся на трехфазные (питаемые переменным током промышленной частоты) и однофазные, питаемые постоянным током.

Трехфазные дуговые печи. На рис. 10.6 приведена схема современной высокопроизводительной трехфазной дуговой электропечи.

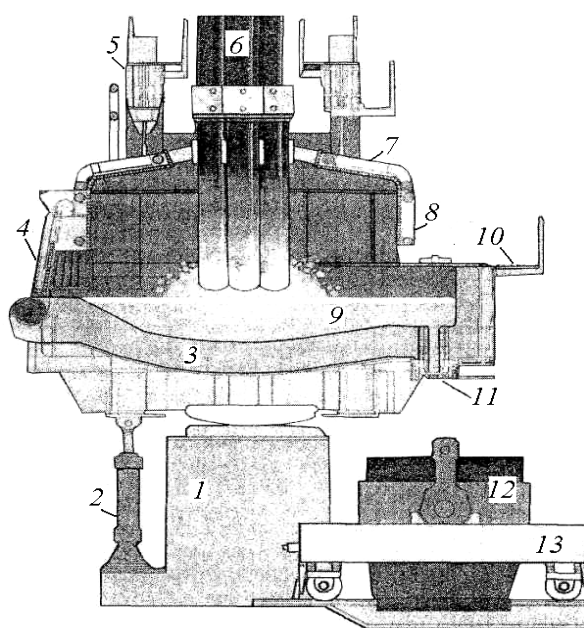


Рис.10.6. Схема современной высокопроизводительной трехфазной дуговой электропечи:

- 1 – фундамент; 2 – гидравлический привод наклона печи; 3 – подина;
- 4 – рабочее окно; 5 – механизм подъема и отворота свода;
- 6 – графитизированные электроды; 7 – водоохлаждаемый свод;
- 8 – водоохлаждаемые стены; 9 – расплавленный металл и шлак;
- 10 – площадка обслуживания выпускного отверстия;
- 11 – эксцентрично расположенное выпускное отверстие (эркер);
- 12 – сталеразливочный ковш; 13 – стелевоз

Печь имеет подину 3, выложенную из высокоогнеупорного периклазового кирпича (концентрация MgO более 95 %), и формирующую ванну, в которой размещается расплавленный металл 9; толщина огнеупорной кладки подины равна 600...700 мм. Водоохлаждаемые стены 8 и свод печи 7 образуют рабочее пространство. Через отверстия в своде с помощью

электрододержателей в рабочее пространство вводят три графитизированных электрода диаметром 610 мм. В своде имеется также четвертое отверстие; через это отверстие в период плавки из рабочего пространства отводятся образующиеся газы. Газы дожигают, охлаждают, очищают и выбрасывают через трубу в атмосферу. Свод при выведенных вверх электродах поднимают и отворачивают для завалки в печь твердых шихтовых материалов. Через рабочее окно 4 производят обслуживание подины и стен, вводят манипулятором стальные трубки (одну или две) для подачи газообразного кислорода и вдувания углеродсодержащих материалов, через рабочее окно производят отбор проб металла и замер его температуры. При достижении заданного состава и температуры сталь выпускают через отверстие в подине 11 в сталеразливочный ковш 12, находящийся на самоходной тележке (сталевозе) 13. На современных высокоомощных дуговых печах в стенах печи, а также в рабочем окне монтируют от трех до семи топливно-кислородных горелок. Это ускоряет плавление шихты и экономит дорогую электроэнергию.

На дуговых печах малой (3...25 т) и средней (25...60 т) вместимости подину также изготавливают из высокоогнеупорного периклазового кирпича. Для кладки стен и свода печи используют высокоогнеупорные периклазохромитовые изделия огнеупорностью более 2000 °С, изготавливаемые из хромита (хромовой руды) и спеченного магнезита.

В литейных цехах используют также кислые дуговые электропечи малой вместимости. Для изготовления кислой футеровки используют кварцит и изделия из него (динас) с содержанием главного компонента SiO₂ более 95...97 %.

Для выпуска стали и облегчения скачивания шлака печь может наклоняться в сторону сливного носка на угол до 40...45°, а в сторону рабочего окна – на угол 10...15°.

Вместимость по металлу трехфазных дуговых печей находится в диапазоне от 3 до 180 т.

Вторичное напряжение трехфазных дуговых печей равно 110...1000 В при силе тока до 70...80 кА.

Дуговые печи постоянного тока конструктивно мало отличаются от трехфазных дуговых электропечей (рис. 10.7). Они также имеют подину, образующую ванну металла, стены и свод. Отличие заключается в типе питающего тока, наличии только одного графитизированного электрода, подключенного к отрицательному полюсу преобразователя тока и являющегося катодом. Анодом является металл, который через электрод в подине (подовый электрод) замкнут с положительным полюсом преобразователя тока.

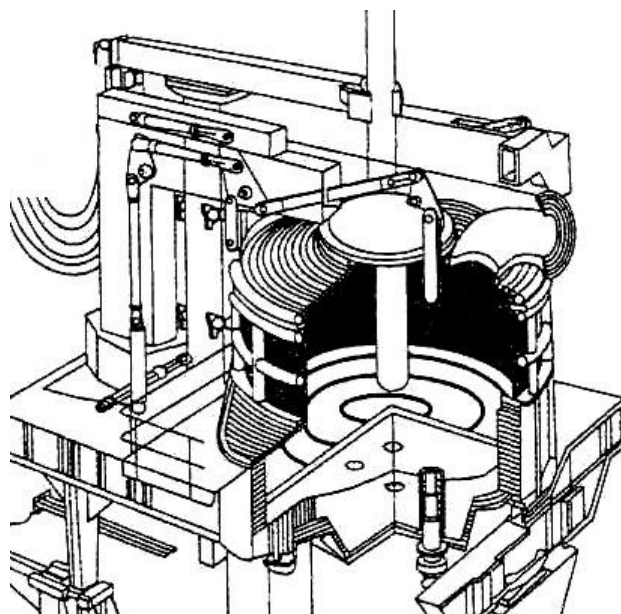


Рис. 10.7. Схема дуговой электропечи постоянного тока

Для обеспечения надежного контакта металла с подовым электродом на дуговых печах постоянного тока плавку стали ведут с «болотом», т.е. оставлением части металла (10...20 %) и шлака в дуговой печи. Различают четыре типа подовых электродов (рис. 10.8).

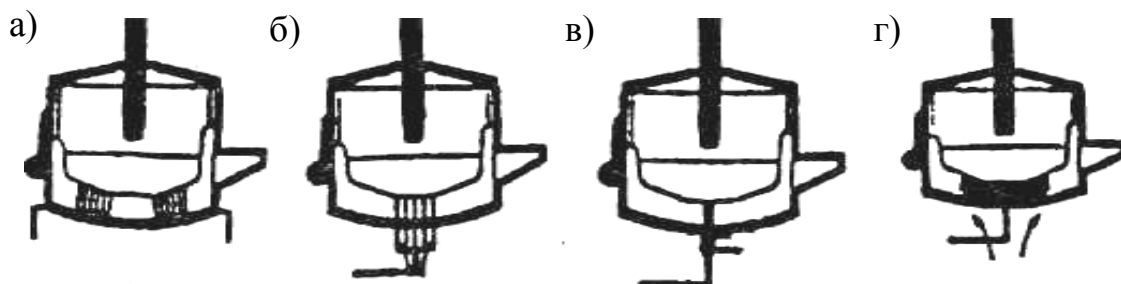


Рис. 10.8. Схема подовых электродов – анодов:

- а – неохлаждаемые стальные пластины, заложенные вертикально или слегка наклонно в подину;
- б – охлаждаемые снизу воздухом штыри, заложенные в подину;
- в – стальной стержень, заложенный в подину и приваренный к медному водоохлаждаемому цилиндру;
- г – электропроводящая подина с воздушным охлаждением снизу

Современные высокопроизводительные печи имеют вместимость 130...170 т. Суммарная мощность двух печных выпрямителей 170-тонной печи равна 150 МВт. Электрооборудование дуговых печей постоянного тока более сложное и дорогое. В нем помимо печного трансформатора имеется тиристорный преобразователь, обеспечивающий получение постоянного тока. Напряжение дуги на печах постоянного тока может составлять 400...800 В при силе тока до 120 кА.

Используются более дорогие графитизированные электроды диаметром 710 и 800 мм.

Дуговые печи постоянного тока характеризуются также меньшим уровнем шума (30...60 дБ).

На дуговых сталеплавильных печах применяют графитизированные электроды круглого сечения, диаметр которых определяется допустимой плотностью тока (до 35 А/см²). Длина электродов – 2...3 м, их свинчивают в свечи необходимой длины. Электроды в зоне дуги обгорают, и свечи удлиняют путем навинчивания сверху нового электрода посредством промежуточного вкладыша – ниппеля. Диаметр электродов зависит от вместимости печи. Для трехфазных дуговых печей вместимостью 100...130 т применяют электроды диаметром 610 мм, для дуговых печей постоянного тока вместимостью 130...170 т диаметр электрода равен 710 или 800 мм.

На высокомошных дуговых печах применяют поливное водоохлаждение электродов. Для этого снизу механизма зажима электрододержателя вокруг электрода устанавливают кольцевой водопровод, из отверстий которого на электрод подают струи воды. Вода охлаждает электрод, испаряется и в рабочее пространство печи не попадает.

Сырьем для изготовления электродов служит графит, лучшие сорта углей и кокса. Исходный материал дробят, прокаливают для удаления влаги, смешивают со связующим веществом – каменноугольным электродным пеком и прессуют в горизонтальных прессах. Спрессованные заготовки обжигают в течение 15...30 суток, а затем подвергают графитизации в электрических печах сопротивления при 2600...2800 °С. Сопротивлением служат сами изделия и материал засыпки. В процессе графитизации изделия приобретают необходимую кристаллическую структуру. Это обеспечивает высокие значения электрической проводимости, теплопроводности, термостойкости, сопротивления окислению и механических свойств. После графитизации и охлаждения электроды поступают в механическое отделение для придания им на токарных станках необходимой формы и чистоты поверхности и для нарезки резьбы под ниппель. У электродов с двух сторон вытачивают ниппельные гнезда с цилиндрической резьбой, а на электродах больших диаметров – с конической резьбой.

Преобразование электрической энергии в тепловую в дуговых печах происходит в электрической дуге, возникающей между торцом электрода и поверхностью металла. Дуговой разряд – одна из форм разряда в газах. В обычном состоянии газ состоит из электронейтральных частиц, и газ ток не проводит. Газ приобретает проводимость, когда в нем помимо электронейтральных атомов и молекул появляются заряженные частицы – свободные электроны и ионы вследствие диссоциации, ионизации, рекомбинации.

Для возбуждения дуги концы электродов сначала приводят в соприкосновение друг с другом, а затем электроды разводят. В дуговых печах электродами являются графитизированный электрод и твердая металлическая шихта или расплавленный металл. При разведении электродов между ними возникает электрический разряд (дуга).

На дуговых электропечах постоянного тока катодом является графитизированный электрод, а горение дуги после ее возбуждения быстро стабилизируется.

При горении дуги переменного тока графитизированный электрод в течение каждого периода поочередно является то катодом, то анодом. Такая дуга является источником мощного шума до 120...130 дБ.

Тепло от дуг передается металлу, а также стенам и своду через излучение. В месте контакта дуги с металлом (пятне дуги) развивается температура, равная температуре кипения железа (около 3000 К). От пятна дуги тепло передается вглубь металлической ванны теплопроводностью и вынужденной конвекцией благодаря перемешиванию металла.

10.4. Технология выплавки стали в электропечах

По типу используемой технологии выплавки дуговые электропечи можно условно разделить на три группы:

1) высокомошные печи большой вместимости от 80 до 180 т, предназначенные для выплавки углеродистых и низколегированных марок стали массового назначения;

2) печи средней вместимости (25...60 т), предназначенные для выплавки легированных конструкционных и коррозионно-стойких марок стали;

3) печи малой вместимости (3...25 т). Эти печи используют для выплавки высоколегированных марок стали различного назначения, в том числе быстрорежущих, жаростойких и жаропрочных, различных сплавов, а также для выплавки стали и чугуна в литейных цехах.

Технология выплавки сталей в высокомошных дуговых печах. В высокомошных дуговых печах выплавку стали ведут в два этапа. На первом этапе в дуговой электропечи готовят жидкий металлический полупродукт, имеющий определенные состав и температуру. Этот полупродукт, выпускаемый в сталеразливочный ковш, становится сталью на втором этапе – этапе ковшовой металлургии. На этом этапе в металлический расплав вводят необходимое количество легирующих элементов, раскисляют его, удаляют серу и растворенные газы, точно устанавливают заданные состав и температуру. Готовую расплавленную сталь разливают в слитки или в непрерывнолитые заготовки.

В качестве исходных материалов для плавки используют стальной скрап, твердый и жидкий чугун, ПВЖ. Последовательность технологических операций представлена на рис. 10.9, где выделены три операции.

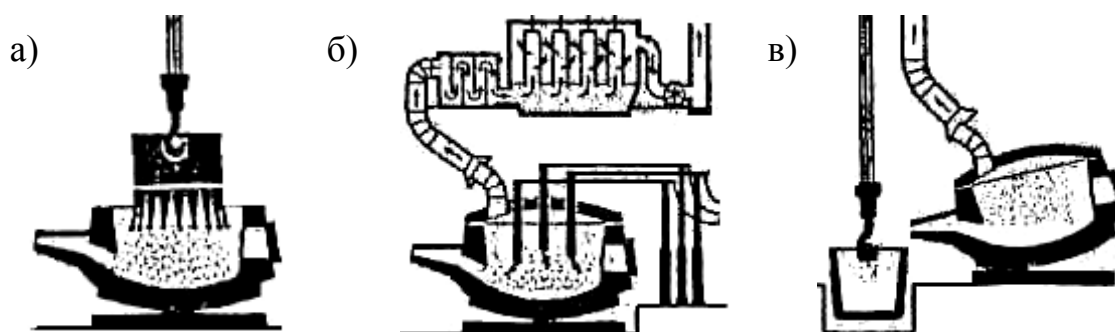


Рис.10.9. Последовательность технологических операций при выплавке стали в высокомоощных дуговых электропечах:
а – загрузка печи; б – плавление и окисление; в – выпуск

При загрузке (см. рис. 10.9, а) дуговые печи заваливают твердыми шихтовыми материалами с помощью двухчелюстных корзин грейферного типа, дно которых открывают при размещении корзины краном по центру печи при отвернутом своде. После загрузки первой корзины (около 50...60 % шихты по массе) печь накрывают сводом, опускают электроды (в случае печи постоянного тока – электрод) и зажигают дуги (дугу). Механизм плавления шихты показан на рис. 10.10.

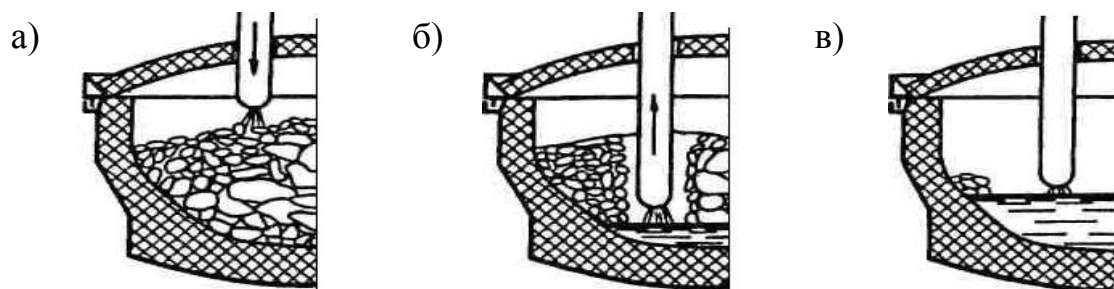


Рис. 10.10. Этапы плавления шихты:
а – начало; б – проплавление колодцев; в – конец плавления

Электроды быстро проплавляют колодцы, шихта прогревается и оседает. Для ускорения прогрева и оседания шихты с первых минут окончания завалки включают в работу стеновые топливно-кислородные горелки и фурмы (рис. 10.11).

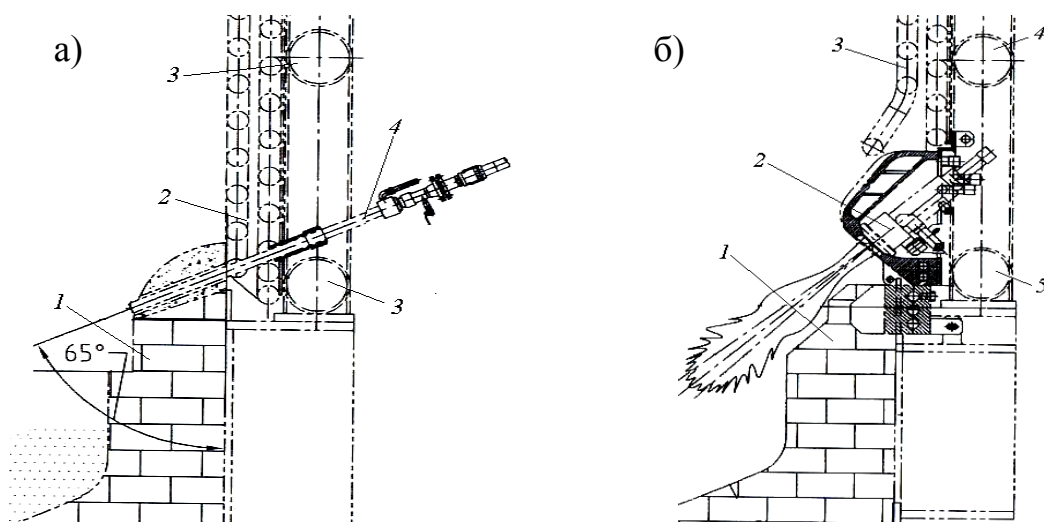
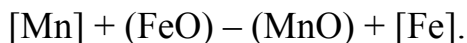
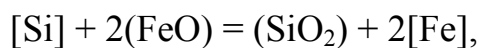
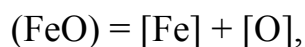
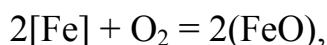


Рис. 10.11. Схемы установки:

- а – фурм: 1 – футеровка пода печи;
 2 – водоохлаждаемые панели стены;
 3 – подводящие и отводные водяные коллекторы;
 4 – фурма для подачи угольной пыли, кислорода, воздуха;
 б – топливно-кислородных горелок:
 1–футеровка пода печи; 2 – топливно-кислородная горелка;
 3 – водоохлаждаемые панели стены;
 4 – подводящие водяные коллекторы;
 5 – отводные водяные коллекторы

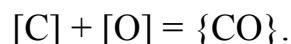
После оседания шихты производят завалку второй корзины (операция подвалки), снова включают дуги и горелки. *Период плавления совмещают с периодом окисления.* Окисление ведут с помощью кислорода, который вдувают в жидкий металл. Под действием кислорода происходит окисление железа и примесей шихты:



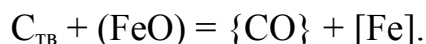
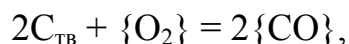
В образовавшемся первичном шлаке на основе FeO, SiO₂ и MnO в зоне высоких температур быстро растворяется известь, загруженная в печь с первой завалкой. При основности шлака (%CaO)/(% SiO₂) > 2 происходит удаление фосфора.

Для успешного проведения окислительного периода в шихту вводят избыток углерода (по сравнению с заданным в марке стали значением) путем добавки твердого чугуна, заливки (до 30 % от массы металлошихты)

жидкого чугуна, введения ПВЖ. Углерод металлического расплава окисляется по реакции



С образованием первичного шлака в него с помощью трубки вдувают кислородом молотый уголь. Уголь сгорает в шлаке с образованием большого количества пузырей CO, которые вспенивают шлак:



Вспенивание шлака необходимо для экранирования дуг. Вспененный шлак многократно увеличивает свой объем, закрывает дуги и тем самым понижает интенсивность излучения дуг на стены и свод. Вспененный шлак самотеком стекает с порога завалочного окна в шлаковню под печью или шлакоуборочный тоннель.

Перед окончанием плавки с помощью манипулятора берут пробу металла и измеряют его температуру. По полученной информации определяют момент окончания плавки. Плавку заканчивают операцией выпуска металла в ковш, куда присаживают раскислители (ферромарганец, ферросилиций, алюминий) и необходимые легирующие элементы.

Выпуск стали осуществляют через отверстие, расположенное эксцентрично в подине, или через сильно смещенное в противоположную от рабочего окна сторону отверстие в подине (эркерный выпуск). Ковш с металлом для окончательного регулирования состава и температуры поступает на стенд ковшовой металлургии и далее на непрерывную разливку.

Технология выплавки легированных сталей в дуговых печах средней вместимости. Различают две технологии выплавки стали в дуговых печах вместимостью 10...60 т: с окислением шихты и переплавом легированных отходов.

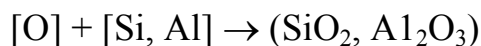
При выплавке стали с окислением шихты (принято называть плавкой на свежей шихте) можно выделить следующие периоды плавки:

- 1) осмотр и ремонт стен и подины (заправка);
- 2) загрузка (бадьями, с одной или двумя подвалками);
- 3) плавление;
- 4) окислительный период;
- 5) восстановительный период (период раскисления и десульфурации);
- 6) выпуск.

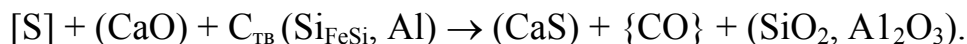
Плавление шихты проводят на максимальной мощности печи. К концу периода плавления практически полностью окисляются активные элементы шихты (алюминий, кремний, частично марганец, хром и фосфор). Для образования шлака в шихту вводят известь и иногда железную

руды. Конец периода плавления и окислительный период ведут путем продувки металла кислородом или присадок железной руды (сырых железорудных окатышей). Основная задача окислительного периода – окислить избыточное содержание углерода, удалить фосфор и нагреть металл до заданной температуры. Окислительный период заканчивают скачиванием из печи окислительного шлака.

Восстановительный период начинают с наведения нового высокоосновного (основностью 2,5...4,0) шлака присадками извести и раскислителей (молотого кокса, молотого или кускового ферросилиция, порошка алюминия). Задача восстановительного периода – раскислить металл, удалить серу, ввести необходимые легирующие элементы (Mn, Si, Cr и др.) путем присадки соответствующих кусковых ферросплавов. В восстановительный период протекают реакции раскисления:



и реакция удаления серы:



Восстановительный период заканчивают при достижении заданного состава и температуры стали. Сталь выпускают в ковш, в котором производят окончательное раскисление сильными раскислителями (кремнием, алюминием). В ковш можно вводить и высокоактивные элементы: ванадий, титан.

Выплавка стали переплавом легированных отходов позволяет снизить себестоимость стали, т.к. цена 1 кг легирующего элемента в отходах существенно меньше цены 1 кг элемента в свежих ферросплавах.

При использовании данной технологии шихту составляют таким образом, чтобы по окончании расплавления получить металл, близкий по составу к выплавляемой марке стали. После расплавления проводят восстановительный период с указанными выше задачами. Затем сталь выпускают в ковш, где ее окончательно раскисляют и легируют.

Технология выплавки стали в дуговых печах малой вместимости (3...25 т). Сталь, предназначенную для стальных отливок в литейных цехах, выплавляют по технологии с окислительным и коротким восстановительным периодами.

Средне- и высоколегированные стали выплавляют по технологии с окислением (на свежей шихте) и переплавом легированных отходов. В первом случае (на свежей шихте) не окисляющиеся в присутствии железа элементы (Ni, Mo) можно в виде отходов и ферросплавов вводить в

загрузку. Окисляющиеся элементы (Mn, Cr, Si и др.) вводят с ферросплавами в восстановительный период плавки.

Выплавка коррозионно-стойких сталей. Эти стали содержат 13...18 % и более хрома, а также никель и другие легирующие элементы. Сложность выплавки этих сталей заключается в необходимости получения во многих случаях низких содержаний углерода. Дело в том, что при содержании углерода менее 0,2 %, сродство хрома к кислороду становится больше сродства к нему углерода. Окисление в этих условиях углерода неизбежно ведет к окислению хрома и его большим потерям:



Предпочтительное окисление углерода без заметного окисления хрома достигают тремя путями: продувкой Fe – C – Cr-расплава кислородо-аргонной смесью в конвертере с целью понижения p_{CO} , продувкой Fe – C – Cr-расплава кислородом при повышенных (до 1800...1900 °C) температурах металла, продувкой металла кислородом в вакууме при снижении p_{CO} .

В открытых дуговых печах снизить содержание углерода в этих видах стали менее 0,05 % без потерь хрома трудно. При этом используют три технологии:

1) переплав подходящих хромистых отходов с добавлением низкоуглеродистой специально приготовленной шихтовой заготовки и малоуглеродистого феррохрома;

2) с полным окислением Fe – C-шихты в окислительный период с легированием металлического расплава большими присадками малоуглеродистого феррохрома в восстановительный период;

3) комбинацией этих методов с продувкой металла кислородом для окисления углерода при очень высоких температурах.

Технология выплавки стали в кислых дуговых печах. Плавка стали в сталеплавильных агрегатах с кислой футеровкой на основе кварцита (с содержанием 95...97 % SiO_2) не позволяет удалять из металла серу и фосфор и ограничивает возможности легирования металла марганцем, хромом и другими элементами. Поэтому в дуговых печах с кислой футеровкой вместимостью 0,5...12,0 т выплавляют сталь ограниченного сортамента марок, включающих простые среднеуглеродистые (0,25...0,40 % C) и низколегированные стали, предназначенные для производства отливок.

В кислых дуговых печах сталь обычно выплавляют методом переплава с окислением. Шихтовые материалы – стальной скрап и отходы собственного производства – должны быть чистыми по сере и фосфору.

Процесс плавления проходит так же, как и в основных печах. По окончании расплавления шихты проводят окислительный период.

В этот период окисляют 0,1...0,2 % С со скоростью 0,2...0,3 % С/ч. Углерод окисляют присадками железной руды и продувкой ванны кислородом.

В кислом процессе возможно восстановление кремния из кремнезема футеровки углеродом по реакции



Из-за отсутствия условий для удаления серы и в связи с ограниченной возможностью легирования восстановительный период в кислой печи либо отсутствует, либо проводится по упрощенной технологии.

При выплавке углеродистой стали задачи восстановительного периода сводятся к раскислению металла. Если плавку из печи выпускают целиком (во многих случаях при мелком литье плавку выпускают порциями), то можно провести так называемый кремневосстановительный процесс. Для этого загущают шлак присадками кварцевого песка и нагревают металл. Восстанавливающийся кремний раскисляет металл:



Реакцией восстановления кремния нужно управлять, т.к. чрезмерное ее развитие может привести к получению излишнего содержания кремния в стали.

Прекратить восстановление кремния можно присадками в шлак извести, снижающей активность кремнезема в шлаке и увеличивающей активность оксидов железа. В цехах мелкого литья металл в печи целесообразнее раскислять присадками ферросилиция, а окончательное раскисление марганцем и алюминием проводить в ковше.

Технология выплавки стали в открытых индукционных печах. Для плавки стали используют тигельные печи без железного сердечника (рис. 10.12).

Тигельные индукционные печи применяют для выплавки специальных, особенно низкоуглеродистых, сталей и сплавов на основе никеля, хрома, железа и кобальта. Важным достоинством тигельных печей является простота конструкции и малые габариты. Благодаря этому индукционная тигельная печь может быть полностью помещена в вакуумную камеру, и в ней можно по ходу плавки и разливки воздействовать на металл вакуумом.

Вместимость отечественных индукционных печей для выплавки стали изменяется в пределах от 60 кг до 60 т.

В зависимости от вместимости и назначения индукционные тигельные печи питают токами разных частот: от 50 до 10^6 Гц. Для промышленных печей вместимостью 60...6000 кг наиболее часто используют токи частотой 0,5...10,0 кГц, для печей вместимостью более 6 т – токи промыш-

ленной частоты (50 Гц). Источниками токов высокой частоты являются высокочастотные тиристорные преобразователи.

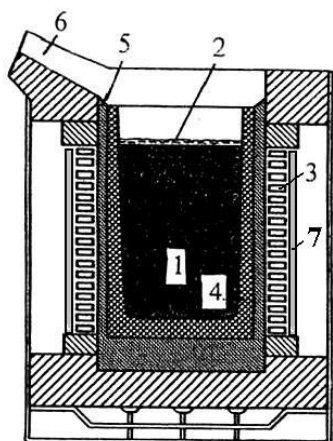


Рис. 10.12. Схема индукционной тигельной сталеплавильной печи:

- 1 – жидкая сталь; 2 – шлак;
- 3 – водоохлаждаемый индуктор;
- 4 – футеровка тигля (набивная или выложенная огнеупорным кирпичом); 5 – теплоизоляция;
- 6 – сливной желоб;
- 7 – электромагнитный экран или магнитопровод

Магнитное переменное силовое поле, возбуждаемое индуктором, пронизывает тонкий слой металла, примыкающий к стенкам тигля. Возникающие в нем токи индукции нагревают и расплавляют шихту (садку).

Вследствие значительного зазора между индуктором и садкой индукционная тигельная печь обладает большой индуктивностью, снижающей общий $\cos \varphi$. Для компенсации индуктивной мощности индуктора источники электропитания снабжают конденсаторами, которые, будучи включенными в цепь печи, покрывают индуктивную мощность печи. Поскольку самоиндукция дает положительный сдвиг фаз (сила тока отстает от напряжения), а емкость (конденсатор) – отрицательный (сила тока опережает напряжение), то при равенстве индуктивного и емкостного сопротивлений сдвига фаз не будет, кривая изменения силы тока

совпадает с кривой изменения напряжения и $\cos \varphi = 1$.

Открытые индукционные печи для плавки стали и чугуна для производства отливок могут иметь тигель, изготовленный как из основных (периклазовых), так и кислых (кварцевых и алюмосиликатных) материалов.

В индукционных печах, вследствие низкой температуры шлака и, соответственно, его низкой активности, рафинировочные процессы проводить затруднительно. Поэтому в индукционных печах плавку проводят переплавом отходов или сплавлением чистых шихтовых материалов.

Экология и переработка печных газов. Высокомощные дуговые электропечи мини-заводов в качестве шихтовых материалов используют стальной смешанный лом и лом после шреддерных установок. Лом может содержать как нежелательную примесь различные пластмассы, в состав которых входят хлорорганические соединения. Эти примеси приводят к появлению в отходящих печных газах сильно токсичных соединений диоксинов и фуранов. Наиболее токсичными являются тетрахлордифенилдиоксин $C_6H_4Cl_2-O-O-C_6H_4Cl_2$ и *тетрахлордифенил-п-фуран* $C_6H_4Cl_2-O-C_6H_4Cl_2$. При переплаве лома без предварительного подогрева concentra-

ция диоксинов в отходящих газах может достигать большой величины $0,30 \text{ нг/м}^3$ при норме не более $0,1 \text{ нг/м}^3$. При этом основная масса диоксинов образуется в интервале температур $900 \dots 1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 10.13 показана схема переработки отходящих газов высоко-мощных дуговых печей.

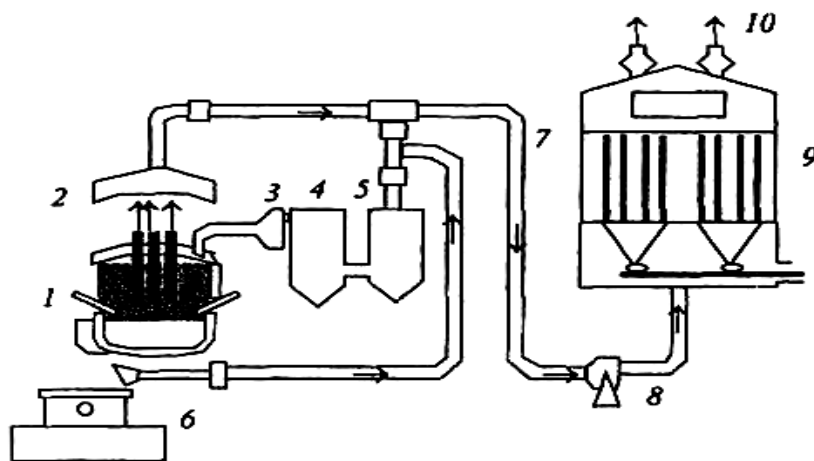


Рис. 10.13. Схема установки для очистки отходящих газов из дуговой электропечи: 1 – печь; 2 – зонт над печью; 3 – расширительная камера; 4 – камера дожигания; 5 – камера охлаждения (заковки) отходящих газов; 6 – газоотсос из ковша; 7 – общий газопровод; 8 – дымосос; 9 – мешочный фильтр; 10 – очищенные газы

Газ из печи 1 через расширительную камеру 3 попадает в камеру 4 дожигания CO , в которой при высоких температурах происходит частичная диссоциация молекул диоксинов. Отсюда газ попадает в камеру 5 быстрого охлаждения (заковки), где охлаждается до $150 \dots 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Благодаря закалке и быстрому прохождению области опасных температур $900 \dots 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, диоксины и фураны в газе не образуются. В результате концентрация диоксинов в отходящих газах уменьшается до значений $0,03 \text{ нг/м}^3$. Далее газ, имеющий низкую концентрацию диоксинов, очищают от пыли в мешочных фильтрах 9 и выбрасывают через трубу 10 в атмосферу.

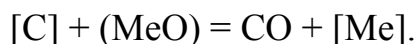
10.5. Специальные способы электрометаллургии

Развитие современной авиации, космической техники, радиоэлектроники, атомной энергетики, точного машиностроения, вычислительных средств потребовало производства высококачественных сталей, жаропрочных сплавов, чистых металлов, которые невозможно получать обычными способами. Новые металлы и сплавы для этих отраслей промышленности должны содержать минимальное количество кислорода, водорода, азота,

серы, фосфора, примесей цветных металлов, неметаллических включений. Такие металлы можно получать только в специальных печах, работающих при пониженном давлении (в вакууме).

Основные закономерности при плавке в вакууме. При понижении давления над металлом газы, растворенные в металле, выделяются из него согласно закону Сивертса. Так же происходит выделение из жидкого металла в газовую атмосферу примесей цветных металлов, которые обладают высокой упругостью пара. В результате плавки в вакууме, как правило, содержание олова, сурьмы, свинца и других цветных металлов заметно снижается.

После плавки в вакууме происходит снижение содержания кислорода как растворенного в металле, так и находящегося в виде неметаллических оксидных включений. Это возможно благодаря протеканию реакции взаимодействия кислорода с углеродом:



Поскольку парциальное давление CO в атмосфере вакуумной установки низкое, то равновесие указанных реакций значительно сдвигается в правую сторону, т.е. в сторону образования CO, что способствует удалению кислорода из металла и оксидных неметаллических включений. По этим же реакциям можно проводить обезуглероживание, если ставится задача получения низкоуглеродистых сталей и сплавов.

Благодаря повышению степени чистоты металла возрастают его свойства. Так, у конструкционных сталей повышается пластичность, у высокопрочных – предел прочности, у коррозионно-стойких – пластичность и сопротивление коррозии. Электротехнические стали и сплавы имеют меньшие электрические потери благодаря уменьшению электрического сопротивления и повышению магнитных свойств; у жаропрочных сплавов повышается предел рабочих температур, при которых эти сплавы могут быть использованы в двигателях.

Вакуумная индукционная плавка. Вакуумная индукционная печь представляет собой высокочастотную печь, помещенную в герметичный корпус, из которого при помощи вакуумных насосов откачиваются газы. Вместимость вакуумных печей изменяется от нескольких килограммов до 30 т. На рис. 10.14 приведена схема вакуумной индукционной печи полунепрерывного действия. В водоохлаждаемом корпусе, закрываемом герметичной крышкой, расположен высокочастотный индуктор с огнеупорным тиглем; загрузку металла производят без открывания печи; добавки мелких порций осуществляют с помощью дозатора через загрузочный совок.

Разливку металла в изложницу или в литейную форму производят наклоном печи. Печь оборудована устройствами для отбора проб и измерения температуры. Имеются окна для наблюдения за процессом плавки. Шлюзовые устройства с вакуумными затворами отделяют плавильную камеру, в которой находится печь, от камеры изложниц и шихты.

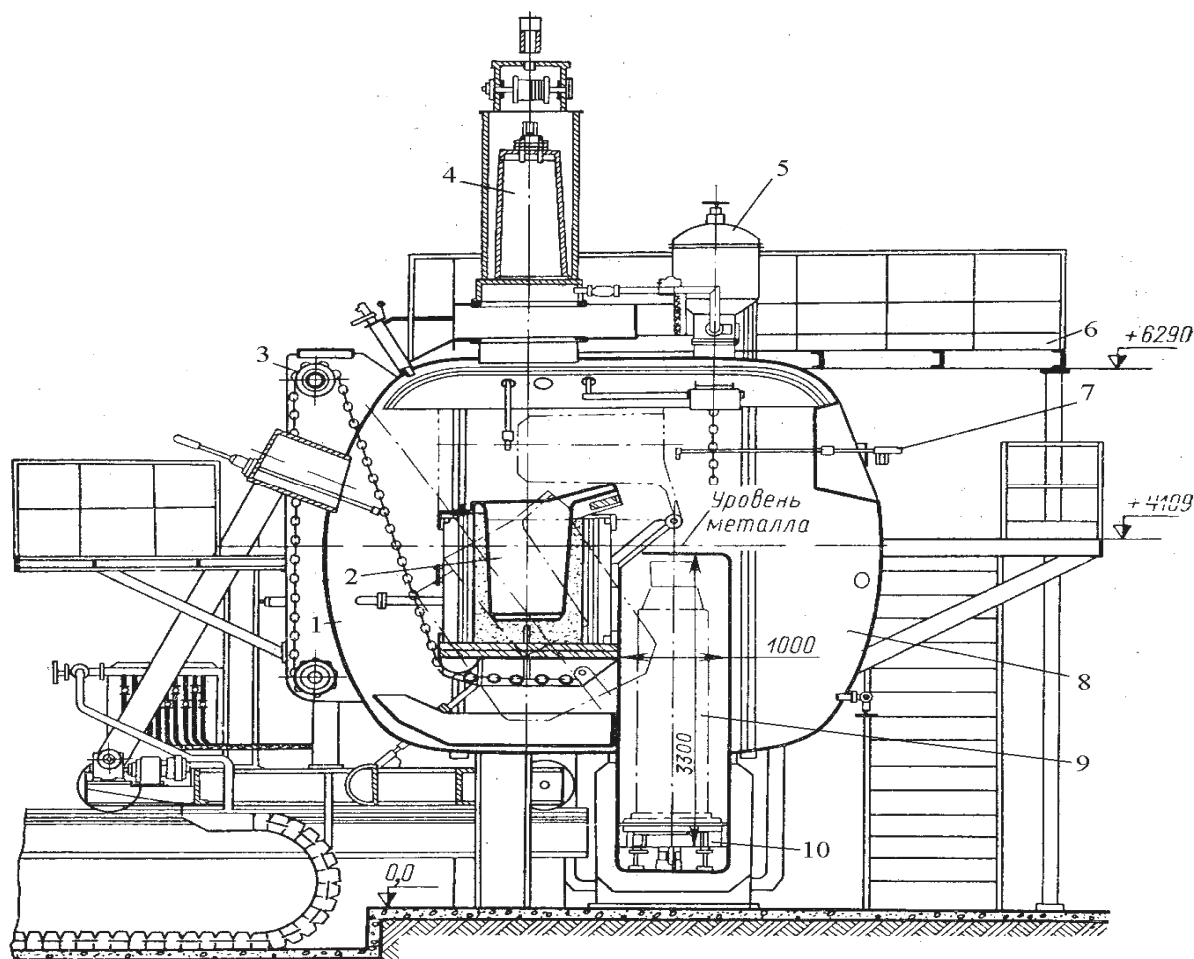


Рис. 10.14. Схема вакуумной индукционной печи полунепрерывного действия:

- 1 – подвижная часть плавильной камеры; 2 – индукционная печь;
- 3 – механизм наклона печи; 4 – камера загрузки; 5 – дозатор;
- 6 – рабочая площадка; 7 – устройство для чистки тигля;
- 8 – неподвижная часть плавильной камеры;
- 9 – изложница; 10 – механизм подачи изложниц

В камере изложниц на тележки ставят изложницы для отливки слитков. Камеру закрывают снаружи и из нее откачивают воздух. Когда в камерах изложниц и печи давление уравнивается, то открывают соединяющий их между собой затвор, и изложницы или литейные формы попадают в печь для наполнения жидким металлом. После заливки слитков изложницы вывозят из камеры печи в камеру изложниц. Соединительный затвор

закрывают, и в камеру изложниц напускают воздух. Ее открывают и убирают полные изложницы, ставят взамен пустые, затем цикл повторяется. Все это время камера печи остается под низким давлением. Так же работает и камера загрузки. В ней на тросе подвешивают бадью с порцией шихты. Затем камеру закрывают, откачивают воздух, открывают шибер, отделяющий эту камеру от печной камеры. Затем отпускают бадью в тигель печи и шихту загружают в печь. Пустую бадью поднимают, закрывают затвор и напускают в камеру загрузки воздух. Вместо пустой бадьи ставят бадью с шихтой. Печь работает без открывания плавильной камеры до тех пор, пока позволяет стойкость огнеупорной футеровки.

Вакуумная электродуговая плавка. Для получения крупных слитков до 60 т конструкционных, нержавеющей, высокопрочных и других видов стали применяют вакуумные дуговые печи. В этих печах наплавление слитка в вакууме в медный водоохлаждаемый кристаллизатор производят при помощи электрической дуги. Кристаллическая структура слитка получается более мелкозернистой и равномерной; исключается неравномерность распределения элементов (сегрегация); отсутствует усадочная раковина и другие дефекты, которые присущи слиткам, отлитым в обычные чугунные изложницы. Так как тигель медный, то благодаря отсутствию контакта с огнеупорными материалами не происходит загрязнения металла примесями и можно получать металл высокой степени чистоты. Основную группу вакуумных дуговых печей представляют печи с расходуемым электродом.

Схемы электродуговых вакуумных печей с нерасходуемым и расходуемым электродами представлены на рис. 10.15.

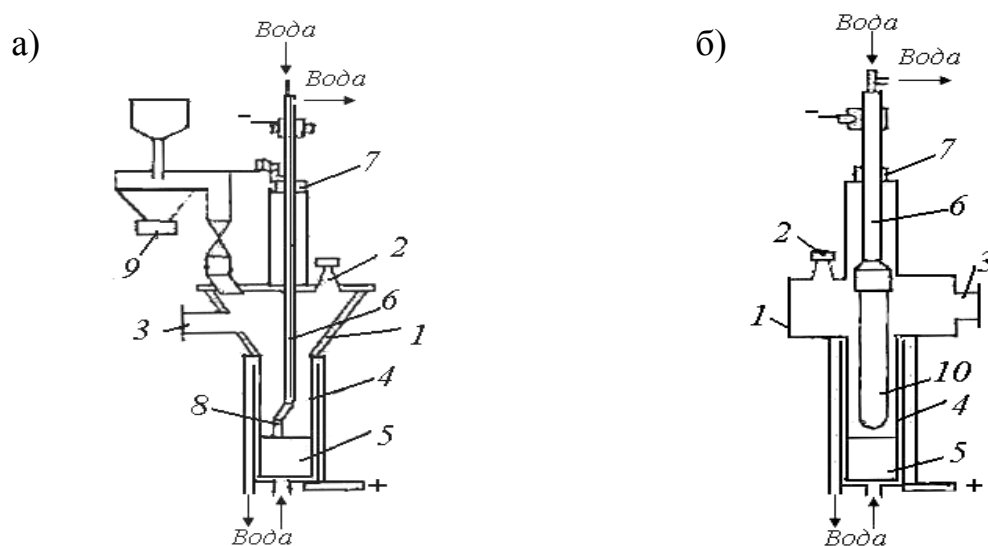


Рис. 10.15. Схемы электродуговых вакуумных печей с нерасходуемым (а) и расходуемым (б) электродами: 1 – вакуумная камера; 2 – гляделка; 3 – патрубок вакуумной системы; 4 – кристаллизатор; 5 – наплаваемый слиток; 6 – шток; 7 – вакуумное уплотнение штока; 8 – нерасходуемый электрод; 9 – бункер-дозатор; 10 – расходуемый электрод

Медный водоохлаждаемый кристаллизатор, установленный на водоохлаждаемый поддон, помещают в герметичную вакуумируемую камеру. Камера печи имеет патрубок для подсоединения к мощным вакуумным насосам.

В верхней части камеры имеется сальниковое уплотнение, через которое в печь проходит стальная полированная водоохлаждаемая штанга – электрододержатель. К концу штанги с помощью специального зажима крепят переплавляемую заготовку (электрод).

Электрод может быть круглого или квадратного сечения. Отрицательный полюс от источника постоянного тока при помощи гибких кабелей подводят к электрододержателю, а положительный полюс – к кристаллизатору при помощи медных шин. Перемещение электрододержателя вместе с электродом осуществляют электромеханическим приводом. Привод имеет автоматические регуляторы, которые управляют подачей электрода. При включении тока между концом электрода и дном кристаллизатора, на которое укладывается шайба-затравка, чтобы не повредить поддон, зажигается электрическая дуга.

Под действием электрической дуги электрод расплавляется. Капли жидкого металла стекают в кристаллизатор и образуют в нем небольшую ванну. По мере расплавления электрода в кристаллизаторе образуется слиток. Металл затвердевает с высокой скоростью благодаря контакту с водоохлаждаемыми стенками кристаллизатора. Вследствие высокой теплопроводности меди и интенсивного ее охлаждения водой поверхностный слой кристаллизатора, контактирующий с жидким металлом, не успевает нагреться до температуры плавления.

Благодаря быстрой и направленной кристаллизации слиток вакуумного дугового переплава имеет более благоприятное строение, чем обычный слиток. Поскольку плавку ведут в вакууме (около 10^{-2} Па) и при относительно высокой температуре, то происходит удаление из металла газов, примесей цветных металлов и неметаллических включений.

Электроннолучевая плавка. Для выплавки особо чистых металлов, стали и сплавов, для получения тугоплавких металлов высокой степени чистоты (молибдена, вольфрама) применяют электроннолучевые печи. Принцип нагрева металла в этих установках заключается в бомбардировке нагреваемого объекта электронным пучком высокой энергии. Наплавление металла производится в водоохлаждаемый медный кристаллизатор. Плавку ведут в глубоком вакууме (менее 66,6 мПа).

При переплаве вольфрама, ниобия, тантала, молибдена получают содержание углерода, азота, кислорода менее тысячной доли процента. Благодаря повышению чистоты возрастает пластичность тугоплавких металлов. Переплав гафния и циркония позволяет значительно уменьшить содержание углерода, водорода, азота, повысить антикоррозионные

свойства этих металлов, значительно уменьшить содержание таких примесей, как медь, никель, железо.

При переплаве стали происходит значительное очищение ее от свинца, висмута, олова, сурьмы и других примесей цветных металлов, значительно уменьшается содержание неметаллических включений.

Электроннолучевые установки разделяются на установки с осевыми пушками и установки с кольцевым катодом. Принцип устройства осевой электроннолучевой пушки показан на рис. 10.16.

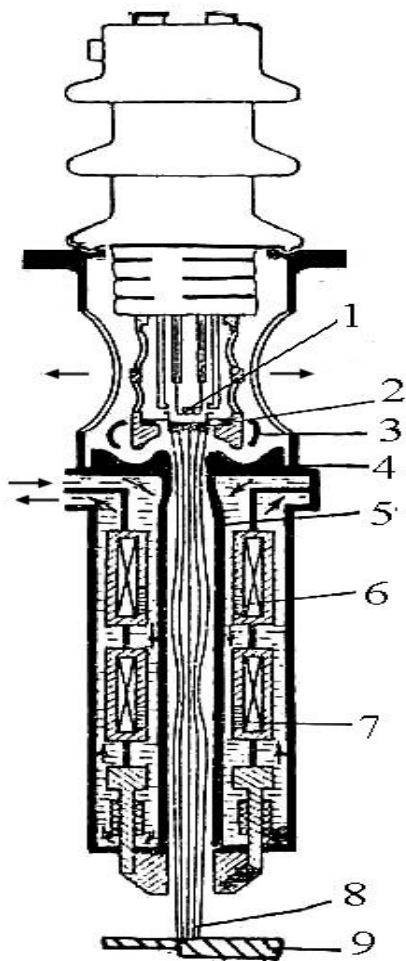


Рис. 10.16. Схема осевой электроннолучевой пушки:

- 1 – вспомогательный катод;
- 2 – основной катод;
- 3 – управляющий электрод;
- 4 – анод;
- 5 – лучепровод;
- 6 – фокусирующая система;
- 7 – отклоняющая система;
- 8 – электронный луч;
- 9 – объект нагрева (металл)

Основной катод 2 нагревается от вспомогательного электрода 1 электронной бомбардировкой. Вспомогательный катод разогревается пропусканием по нему тока. Между основным и вспомогательным электродом прикладывается небольшая разность потенциалов для разгона электронов. Благодаря «бомбардировке» электронами основной катод, изготовленный из Mo или W, нагревается до высокой температуры. С его поверхности происходит мощная термоэлектронная эмиссия (излучение электронов). Вокруг катода 2 расположен фокусирующий электрод 3, на который подают слабый отрицательный заряд. Он фокусирует электронный поток в отверстие анода 4. Между катодом и анодом прилагается разгоняющее напряжение до 30 кВ, которое сообщает электронам большую дополнительную энергию. Ниже анода располагается трубка лучепровода 5, вокруг которого расположена фокусирующая система 6, собирающая пучок электронов в узкий луч и фокусирующая его на нагреваемом объекте. Далее следует отклоняющая система 7, направляющая луч 8 в любое место заготовки 9 или сообщающая лучу движение по определенной траектории.

Другим видом электроннолучевых установок являются установки с кольцевым катодом (рис. 10.17). Вольфрамовый кольцевой катод располагается в непосредственной близости от переплавляемой заготовки.

Катод разогревается током от накального трансформатора до 2000...2500 °С. Фокусирующий электрод (экран) направляет поток электронов на заготовку и на ванну металла в кристаллизаторе.

Между катодом и заготовкой прикладывают разгоняющее напряжение. Эти установки удобны для выплавки больших слитков, однако вследствие близкого расположения катода к расплавленному металлу на нем осаждаются капли металла и брызги, что приводит к преждевременному выходу катода из строя.

На рис. 10.18 представлена схема электроннолучевой установки. Электронная плавильная установка состоит из камеры, внутри которой расположен либо медный водоохлаждаемый кристаллизатор с устройством для вытягивания слитка, либо медная водоохлаждаемая чаша – тигель для плавки в гарнисаже. Разливка осуществляется наклонном чаши. Плавку ведут при давлении $10^{-2} \dots 10^{-3}$ Па. Заготовку круглого или квадратного сечения подают в печь сверху по оси кристаллизатора, либо сбоку горизонтально.

Электрошлаковый переплав (ЭШП) разработан в Институте электросварки им. Е. О. Патона. В этом способе плавки расходуемый электрод переплавляют в водоохлаждаемом кристаллизаторе под слоем шлака. Особенностью ЭШП является то, что это бездуговой процесс. Жидкий электропроводящий шлак при прохождении тока нагревается до 2000 °С, что обеспечивает плавление электрода, погруженного в шлак.

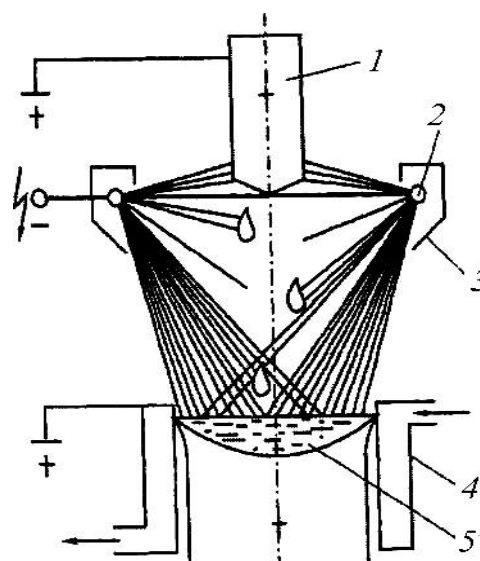


Рис. 10.17. Схема электронной плавильной установки с кольцевой пушкой:
 1 – переплавляемый слиток;
 2 – кольцевой катод;
 3 – фокусирующий электрод;
 4 – кристаллизатор;
 5 – ванна жидкого металла

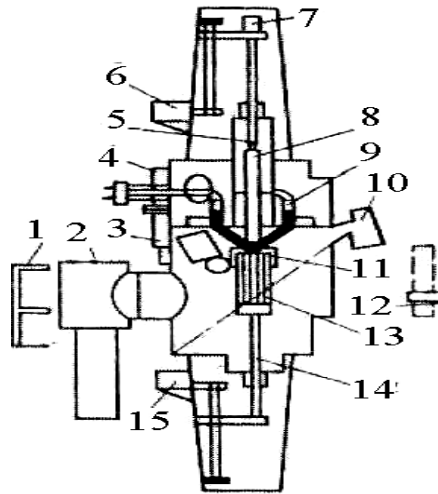


Рис. 10.18. Схема электроннолучевой установки с кольцевым катодом:
 1 – площадка обслуживания; 2, 3 – вакуумные насосы;
 4 – камера; 5 – шток механизма подачи заготовки;
 6 – привод механизма подачи; 7 – механизм вращения заготовки;
 8 – заготовка; 9 – электроннолучевая пушка;
 10 – стробоскопическая смотровая система; 11 – поворотный кристаллизатор;
 12 – манипулятор; 13 – слиток; 14 – шток механизма вытягивания слитка;
 15 – привод механизма вытягивания

Жидкий электропроводящий шлак при прохождении тока нагревается до 2000 °С, что обеспечивает плавление электрода, погруженного в шлак. На рис. 10.19 показана принципиальная схема установки ЭШП.

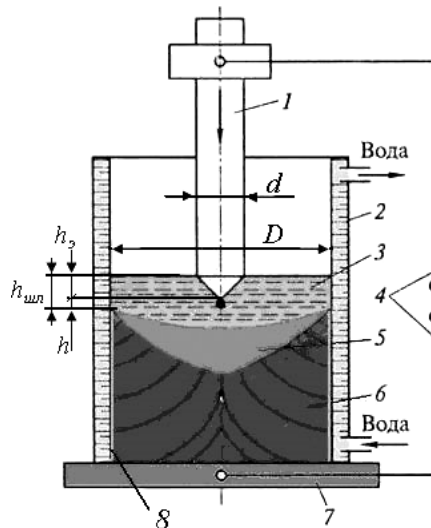


Рис. 10.19. Схема установки электрошлакового переплава:
 1 – расходимый электрод; 2 – водоохлаждаемый кристаллизатор;
 3 – ванна жидкого шлака; 4 – источник питания; 5 – ванна жидкого металла;
 6 – слиток; 7 – водоохлаждаемый поддон;
 8 – слой шлакового гарниссажа

На рис 10.20 приведена схема одноколонной электрошлаковой печи

Установка состоит из колонны, по которой перемещается каретка с электрододержателем и электродом. При помощи электродвигателя и регулятора производят автоматическое перемещение электрода по мере его оплавления. Напряжение на электрод и к поддону кристаллизатора подают кабелями и шинами.

Конструкции ЭШП имеют различные схемы перемещения электрода, кристаллизатора и слитка:

1) кристаллизатор и поддон неподвижны, электрод опускается по мере его оплавления. В конструкциях таких печей кристаллизатор имеет большую высоту, чем слиток;

2) кристаллизатор неподвижен, опускаются по ходу плавки электрод и слиток;

3) слиток неподвижен, электрод и кристаллизатор перемещаются навстречу друг другу.

Расходуемый электрод для ЭШП может иметь круглое или квадратное сечение (рис. 10.21); его получают либо отливкой в специальные длинные изложницы, либо прокаткой или ковкой. В качестве электродов используют также непрерывнолитые заготовки квадратного или круглого сечения.

Кристаллизатор определяет форму слитка, и в зависимости от серийности производства каждая установка ЭШП может иметь несколько комплектов кристаллизаторов, формы кристаллизаторов при этом могут быть различными.

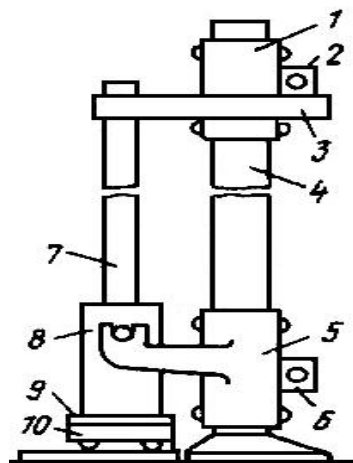


Рис. 10.20. Схема одноколонной электрошлаковой печи:

- 1 – каретка механизма подачи электрода;
- 2 – привод тележки;
- 3 – электрододержатель;
- 4 – направляющая колонна;
- 5 – тележка для подъема кристаллизатора;
- 6 – привод тележки;
- 7 – расходуемый электрод;
- 8 – кристаллизатор;
- 9 – поддон;
- 10 – тележка для выгрузки слитка

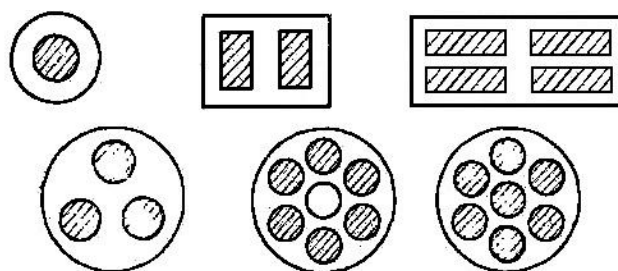


Рис. 10.21. Формы сечения ванн и электродов печей ЭШП

Существуют две технологии начала процесса: с твердым и жидким стартом.

В первом случае шлак расплавляют в кристаллизаторе. Предварительно на дно кристаллизатора укладывают затравочную шайбу, назначение которой состоит в том, чтобы предохранить поддон от разрушения и обеспечить необходимый уровень тока и энергетический режим процесса.

После этого на затравочную шайбу укладывают стружку (1 % от количества шлака) и засыпают термическую смесь (16... 18 %), состоящую из алюмомагниевого порошка и калиевой селитры. В качестве наполнителя используют рабочий флюс (82...84 %).

Электрод опускают до соприкосновения со стружкой, и в зазор между электродом и кристаллизатором засыпают флюс (3...4 % от массы плавки). При подаче напряжения цепь замыкается на стружке, по которой проходит ток большой силы.

Стружка плавится и воспламеняет термическую смесь. За счет экзотермического тепла реакции и возникающей между электродом и поддоном дуги плавится рабочий флюс. В момент, когда жидкий шлак замыкает цепь между электродом и поддоном, процесс из дугового переходит в электрошлаковый переплав.

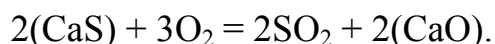
При плавке с жидким стартом электрод опускается на определенное расстояние к поддону и на них подают напряжение. После этого сифоном заливают расплавленный шлак. В момент касания шлаком поверхности электрода цепь замыкается и в ней появляется ток. Процесс сразу идет в электрошлаковом режиме. Электрод плавится, и в кристаллизаторе образуется слиток.

Методом ЭШП выплавляют слитки массой до 60 т различного сечения: круглые, квадратные, прямоугольные для производства листа. Разработаны конструкции ЭШП для выплавки полых слитков – гильз, которые используют для производства труб. Кроме однофазных печей, созданы трехфазные печи, в которых в одном кристаллизаторе переплавляют одновременно три электрода.

Основную роль в получении высококачественного металла при ЭШП играет шлак. Наиболее распространенным является шлак АНФ-6, состоящий из 70 % CaF_2 и 30 % Al_2O_3 . Этот шлак обеспечивает минимальный расход электроэнергии, обладает высокой десульфурисующей способностью, хорошо абсорбирует оксидные включения.

Для процесса ЭШП характерна большая поверхность раздела металла и шлака вследствие образования пленки жидкого металла на конце электродов, капель металла, стекающих с конца электрода и поверхности самой ванны. В процессе ЭШП создаются самые благоприятные условия для удаления серы: безжелезистый шлак, высокая температура, малая вязкость и большая поверхность контакта с металлом благоприятствуют

переходу серы из металла в шлак. Удаление серы из шлака происходит путем ее окисления на поверхности шлаковой ванны кислородом воздуха по реакции



После ЭШП содержание серы в стали снижается до 0,001 %.

Существенным является и очищение металла от оксидных неметаллических включений, которые адсорбируются и частично поглощаются шлаком. В результате ЭШП содержание неметаллических включений снижается в 2...2,5 раза. Затвердевание металла в водоохлаждаемом медном кристаллизаторе позволяет получить слиток с благоприятной кристаллической структурой.

Общим результатом рафинирования металла является повышение его качества. Особенно заметно возрастает качество подшипниковых сталей. Полностью устраняется брак тяжело нагруженных авиационных подшипников, повышается их надежность и долговечность в эксплуатации. Методом ЭШП получают стали для дисков и лопаток газотурбинных авиационных двигателей, газовых турбин, электро- и парогенераторов, прокатных валков и других деталей различного оборудования, работающих в сложных условиях.

10.6. Мартеновское производство стали

Мартеновский процесс – это получение жидкой стали путем окислительной плавки шихты из стального лома и чугуна в пламенной отражательной печи с регенеративным подогревом воздуха. Началом существования мартеновского процесса считают 8 апреля 1864 г., когда Пьер Мартен на одном из французских заводов, используя принцип регенерации тепла, предложенный в 1856 г. братьями Сименсами, сварил первую плавку стали.

В 1870 г. дала первые плавки печь емкостью 2,5 т, построенная в России известными металлургами А. А. Износковым и Н. Н. Кузнецовым на Сормовском заводе в Нижнем Новгороде. Эта печь хорошо работала и стала образцом для печей большой емкости, построенных позже на других русских заводах.

В современных условиях мартеновский процесс уже не выдерживает конкуренции с конвертерным процессом и электроплавкой. Во многих странах производство мартеновской стали прекращено.

В России доля стали, выплавляемой в мартеновских печах, составляет около 1/5 от общего производства стали. К настоящему времени этим способом выплавляют сталь только в России, Украине, Китае и Индии.

Схема мартеновской печи и распределение температур в печи представлена на рис. 10.22.

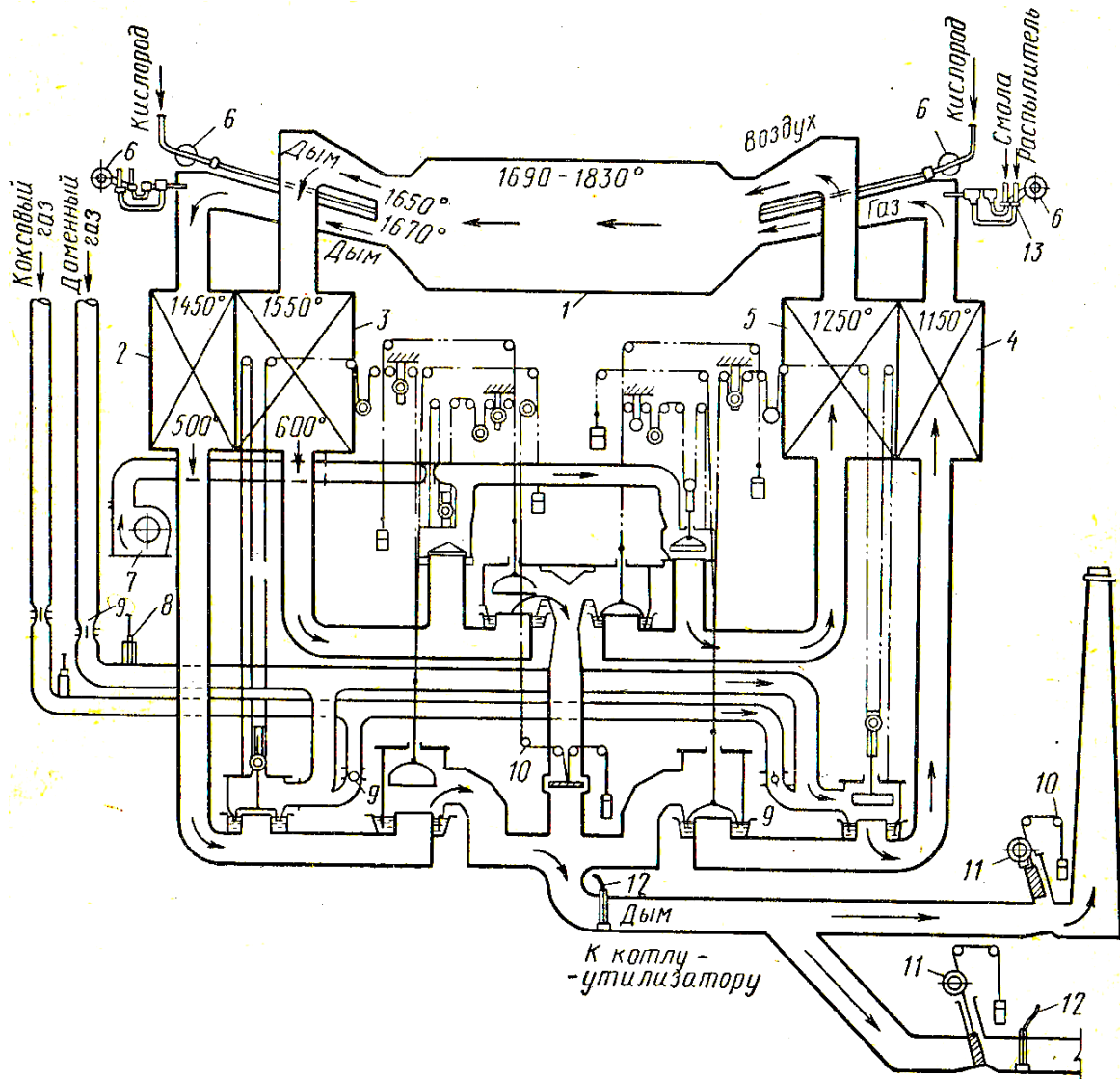


Рис. 10.22. Схема распределения температур в мартеновской печи, отапливаемой смешанным газом:

- 1 – рабочее пространство; 2 – левый газовый регенератор;
- 3 – левый воздушный регенератор; 4 – правый газовый регенератор;
- 5 – правый воздушный регенератор; 6 – исполнительные механизмы для переключения кранов; 7 – вентилятор; 8 – задвижка;
- 9 – дроссель-клапаны; 10 – сельсин-датчики; 11 – электролебедки;
- 12 – горелки для дожигания газа; 13 – краны-форсунки

Поперечный разрез мартеновской стационарной печи приведен на рис. 10.23. Мартеновская печь состоит из верхнего и нижнего строений; границей их раздела служит рабочая площадка цеха. В верхней части располагаются рабочее (плавильное) пространство печи, головки и часть вертикальных каналов. Рабочее пространство образовано снизу подиной, сверху – сводом, с боков – передней и задней стенками. В передней стенке размещены рабочие окна (три, пять или семь окон в зависимости от вме-

стимости печи). Через рабочие окна в печь загружают шихтовые металлические и неметаллические материалы (известняк, известь, железную руду, боксит). Подина и стены выложены периклазовыми огнеупорами, свод печи (арочный распорно-подвесной) выложен из периклазохромитового кирпича. В торцах рабочего пространства расположены головки, служащие для подвода топлива и воздуха и отвода из плавильного пространства продуктов сгорания. В головках установлены горелки (форсунки), через которые подают топливо (природный газ или мазут). Головки соединены с нижним строением печи вертикальными каналами. Головки и каналы выложены приклазохромитовыми огнеупорами. Нижнее строение печи расположено под рабочей площадкой цеха и состоит из шлаковиков, регенеративных камер и боровов с перекидными клапанами. Шлаковики предназначены для предварительной грубой очистки газов, отходящих из рабочего пространства печи. В регенеративных камерах (регенераторах) осуществляется подогрев воздуха до поступления в плавильное пространство. Тепло для их нагрева отдают дымовые газы, периодически проходящие через регенераторы. Направление движения дымовых газов и воздуха регулируют поочередным открытием тех или иных перекидных (реверсивных) и регулирующих клапанов. Температура нагрева воздуха в регенераторах составляет 1150...1250 °С.

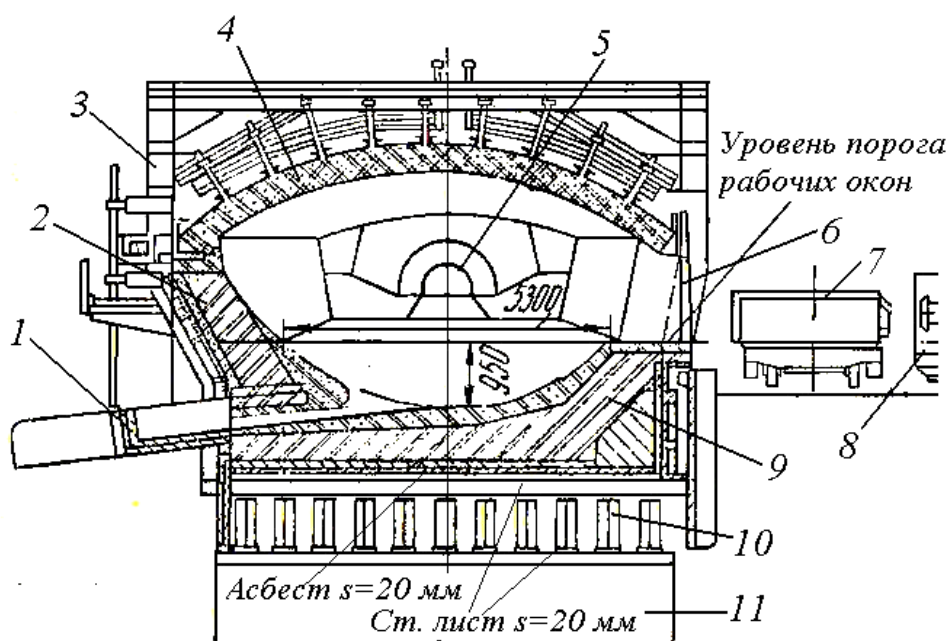


Рис. 10.23. Поперечный разрез мартеновской стационарной печи:
 1 – выпускной желоб; 2 – стены печи; 3 – каркас; 4 – свод; 5 – головка;
 6 – рабочее окно; 7 – мутьда для загрузки шихты;
 8 – мутьдозавалочная машина; 9 – под печи; 10 – стальные балки;
 11 – железобетонный фундамент

Продукты сгорания (дым) с температурой 1650...1700 °С поступают в каналы противоположной (левой) головки, затем – в вертикальный канал, шлаковик и регенератор с температурой 1500...1550 °С. Из регенератора дымовые газы направляются по боровам через котел-утилизатор и газоочистку в дымовую трубу. По истечении определенного промежутка времени (5...20 мин) после нагрева насадок левого регенератора и охлаждения насадок правого регенератора производят изменение направления движения воздуха на обратное при помощи перекидных клапанов. Теперь дымовые газы будут двигаться слева направо.

Воздух для сжигания топлива подают через борова вентилятором. Топливо в горелке распыляют сжатым компрессорным воздухом под давлением 0,5...0,6 МПа. В корень факела часто под давлением 0,5...1,0 МПа подают газообразный кислород для интенсификации окислительных процессов.

Технология выплавки стали в мартеновских печах. В качестве исходных (шихтовых) материалов мартеновской плавки используют стальную лом и жидкий или твердый чугун. По условиям теплового баланса мартеновский процесс протекает при непрерывном отоплении мартеновской печи путем сжигания топлива (природного газа или мазута). Для создания окислительной атмосферы в рабочем пространстве печи топливо сжигают с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,05...1,25$.

В мартеновском процессе тепло от факела передается металлу излучением, поэтому важное значение имеет излучательная способность факела, характеризующая степень черноты ε . Для успешной теплопередачи степень черноты факела ε должна быть более 0,5 ($\varepsilon = 1$ имеет абсолютно черное тело). При отоплении печи мазутом условие $\varepsilon > 0,5$ выполняется без дополнительных мероприятий. При отоплении печей природным газом имеем $\varepsilon < 0,15...0,2$. Для повышения степени черноты факела природного газа проводят операцию карбюризации путем добавки в факел мазута (20...40 % по теплу) или операцию самокарбюризации путем разложения природного газа с выделением сажистого углерода:



В мартеновских печах используют две технологии выплавки стали:

1) скрап-процесс. В этой технологии шихта состоит из стального лома и твердого чушкового чугуна; доля твердого чугуна составляет 25...45 % от массы металлошихты. По такой технологии сталь выплавляют на заводах неполного металлургического цикла при отсутствии доменного производства. Вместимость мартеновских печей, выплавляющих сталь скрап-процессом, составляет 50...250 т;

2) скрап-кислородный процесс. В этой технологии шихта состоит из скрапа и жидкого чугуна, доля которого составляет 55...75 % от массы

металлошихты. По этой технологии сталь выплавляют на металлургических заводах полного цикла, на которых имеется собственное доменное производство. Вместимость мартеновских печей, выплавляющих сталь скрап-кислородным процессом, равна 200...600 т;

Плавка стали в мартеновских печах состоит из следующих периодов:

- 1) заправка печи;
- 2) загрузка шихты;
- 3) прогрев шихты;
- 4) заливка чугуна (операции 3 и 4 выполняются только при выплавке стали скрап-кислородным процессом);
- 5) плавление;
- 6) доводка (рафинирование);
- 7) выпуск.

Загрузку, прогрев и плавление шихты ведут при максимальной тепловой нагрузке печи.

Заправка печи. Это операции по осмотру и ремонту (заправке) подины и откосов рабочего пространства печи. Продолжительность заправки – 10...30 мин.

Загрузка шихты и ее прогрев. Загрузку шихтовых материалов осуществляют через рабочие окна мартеновских печей с помощью специальных корытообразных коробок, называемых мульдами. Мულду с материалом, захваченную хоботом завалочной машины, вводят в рабочее пространство печи и опрокидывают; материал ссыпается в печь. Затем вводят в печь другую мулду, и цикл повторяется до полной загрузки материала.

Порядок загрузки зависит от типа технологии. При скрап-процессе на подину загружают мелкий стальной лом, затем – отдельными участками известняк и боксит, затем – средний и крупный лом, сверху – чушковый чугун.

При скрап-кислородном процессе на подину загружают слой железной руды, затем известняк и стальной скрап. Длительность загрузки – 2...3 ч.

Прогрев шихты. При скрап-кислородном процессе эту операцию ведут как подготовительный этап перед заливкой чугуна. Длительность периода – 20...30 мин.

Заливку чугуна в печь ведут на хорошо прогретый скрап из чугуновозных ковшей грушевидной формы по желобам, установленным в крайние окна печи. Длительность периода – 15...30 мин.

Плавление. В течение данного периода загруженная в мартеновскую печь шихта нагревается и постепенно расплавляется. Примеси скрапа и чугуна (кремний, марганец, фосфор) окисляются, известняк разлагается.

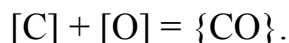
Продукты окисления (FeO , MnO , SiO_2 , P_2O_5), неметаллические примеси скрапа (песок, ржавчина) вместе с CaO от разложения известняка

образуют шлак, имеющий основность к концу периода плавления, равную 1,5...2,0.

При скрап-кислородном процессе плавление ведут при интенсивной продувке металла кислородом. Продувку ведут с помощью кислородных водоохлаждаемых фурм, вводимых в рабочее пространство печи через отверстия в своде. Продувка металла кислородом ускоряет плавление и окислительные процессы. Однако интенсивная продувка сопровождается значительным брызгообразованием, выносом металлических капель и шлаковых частиц в атмосферу, образованием бурого дыма благодаря присутствию в дыме дисперсных частиц Fe_2O_3 . Это повышает угар железа.

Доводка (рафинирование). Задача данной операции заключается в достижении к концу периода необходимой концентрации углерода и температуры, а также концентраций в металле фосфора и серы.

Удаление этих элементов происходит благодаря образованию высокоосновного (основностью 2,5...3,0) жидкоподвижного шлака. Часто шлак периода плавления скачивают из печи и наводят новый присадкой в ванну извести и боксита. Главной реакцией периода доводки является реакция окисления углерода



Оксид углерода CO в виде пузырей покидает ванну, создавая эффект кипения. Кипение приводит к перемешиванию металла, удалению из металла водорода и азота (пузыри CO в первоначальный момент времени являются минивакуумными камерами), ускорению удаления фосфора и серы и нагрева металла от факела. Окисление углерода ускоряется при присадках порций железной руды.

При скрап-кислородной технологии металл продолжают продувать кислородом. В обеих технологиях заключительную часть (последние 15...30 мин) доводки проводят без каких-либо присадок в ванну. Это так называемое чистое кипение.

Период доводки заканчивают предварительным раскислением металла марганцем и кремнием. Для этого в металл присаживают ферромарганец, ферросилиций или силикомарганец. Во многих случаях предварительное раскисление не проводят, а металл выпускают в ковш. В ковш вводят необходимые ферросплавы для раскисления. В случае выплавки легированных сталей неокисляющиеся элементы Cu, Ni, Mo, содержащиеся в легированном ломе или ферросплавах, можно вводить в любой период плавки. Хром в виде феррохрома вводят в металл после предварительного раскисления.

Выпуск. При достижении требуемого состава и температуры проводят выпуск стали из печи в сталеразливочный ковш. В мартеновской печи выпускное отверстие (летка) расположено в нижней части задней стенки

по центру печи. В период плавки оно закрыто пробкой из периклазовых порошкообразных материалов. При устранении пробки металл по желобу вытекает в ковш и поступает на внепечную обработку, а затем на разливку.

10.7. Контрольные вопросы

1. Назовите основные металлические шихтовые материалы для производства стали и методы их подготовки.
2. Перечислите и приведите примеры основных реакций сталеплавильного процесса.
3. Каков механизм и закон, описывающий термодинамический предел растворимости газов в стали?
4. Что понимают под раскислением стали и какие элементы используют в этом процессе?
5. Что такое конвертер и чем конвертер Г. Бессемера отличается от конвертера С. Томаса?
6. Назовите элементы конструкции кислородного конвертера и опишите технологию плавки в нем.
7. Как изменяется состав металла и шлака по ходу продувки в кислородном конвертере?
8. Как устроены современные электродуговые печи постоянного и переменного тока большой емкости?
9. В чем отличие технологий выплавки стали в высокомошных электродуговых печах от печей средней и малой вместимости?
10. Какие методы спецэлектрометаллургии используют при производстве высококачественных металлов и сплавов? Дайте характеристику основных методов.
11. Чем отличается скрап-процесс от скрап-кислородного процесса мартеновской плавки?

11. КОВШОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Под ковшовой металлургией понимают процессы, которые осуществляют в сталеразливочном ковше после выпуска стали из сталеплавильного агрегата. Эти процессы называют еще внепечной обработкой (рафинированием) стали.

Ковшовая металлургия вывела часть процессов рафинирования из сталеплавильного агрегата в ковш, что позволило не только существенно повысить качество стали, но и получить сталь с принципиально новыми свойствами, например сталь со свободными междоузлиями от атомов внедрения углерода и азота в кристаллической решетке, содержащую менее 0,003 % С и менее 0,004 % N.

Ковшовая металлургия основывается на создании наиболее благоприятных термодинамических условий для развития какого-либо процесса, увеличении скорости и глубины протекания процесса, на повышении интенсивности массопереноса элементов в металле вследствие его дробления на порции или капли.

Все методы ковшовой металлургии можно разбить на две большие группы: на процессы, протекающие при атмосферном давлении, и процессы, протекающие в условиях вакуума.

11.1. Оборудование и способы ковшовой металлургии

Сталеразливочный ковш предназначен для приема стали из сталеплавильного агрегата, проведения операций ковшовой металлургии и последующей разливки металла. Вместимость ковша определяется массой металла в сталеплавильном агрегате (от 3 до 400 т). Ковш имеет стальной цилиндро-конический сварной кожух. В центральной части кожух имеет кольцо с ребрами жесткости, в которых закреплены две цапфы, позволяющие перемещать ковш с помощью мостового крана и опрокидывать с целью слива остатков металла и шлака после окончания разливки. Внутри кожух имеет огнеупорную футеровку, состоящую из теплоизоляционного, арматурного и рабочего слоев (рис. 11.1, а).

На рис. 11.1, б приведена схема 90-тонного ковша с монолитной наливной футеровкой из тиксотропного бетона.

Для монолитной футеровки ковшей применяют массы из тиксотропного (малоцементного с низким содержанием CaO и SiO_2) корундо-шпинельного бетона на гидрохимической связке. Химический состав масс следующий, %: 91 Al_2O_3 , 6 MgO , 1,2 SiO_2 , более 2,1 CaO , менее 0,1 Fe_2O_3 . Процесс отвердевания бетона после отливки сопровождается экзотермическим эффектом. Предельная температура применения футеровки таких ковшей – 1750 °С. Минимальная начальная толщина монолитной футеровки колеблется в пределах от 140 до 150 мм, минимально допустимая толщина в конце кампании – 70...80 мм.

В тиксотропном корундо-шпинельном бетоне образуется магнезиальная шпинель $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ с кубической структурой. Шпинель в состоянии разместить в своей кристаллической решетке ионы Fe^{2+} и Mn^{2+} , однако она не включает в нее ионы Ca^{2+} и Si^{4+} . В случае контакта такой футеровки с расплавленным шлаком, содержащим ионы Fe^{2+} и Mn^{2+} , последние включаются в кристаллическую решетку шпинели, а локальная вязкость шлака в контакте со шпинелью повышается, что снижает эрозию огнеупора.

На рис. 11.1, в показан сталеразливочный ковш с шамотной футеровкой и стопорным механизмом перекрытия сталеразливочного стакана. Открытие и перекрытие сталеразливочного стакана 3 осуществляется путем поднятия и опускания стопора 4. Стопор и сталеразливочный стакан

служат одну плавку. Стопорное устройство для открытия и закрытия стакана используют на промежуточных ковшах при отливке крупных кузнечных слитков и при непрерывной разливке стали.

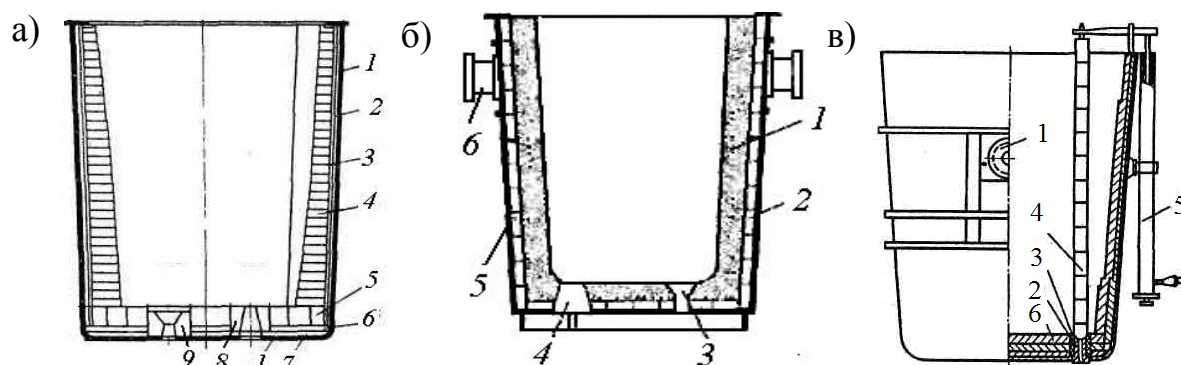


Рис. 11.1. Виды огнеупорных футеровок:

а – схема футеровки 50-тонного ковша, предназначенного для вакуумной обработки металла с подогревом и последующей разливки стали:

- 1 – асбестовый лист толщиной 5 мм (теплоизоляционный слой);
- 2 – периклазовый кирпич толщиной 50 мм; 3 – температурный шов толщиной 15 мм; 4 – периклазохромитовый кирпич (150 или 180 мм);
- 5 – периклазохромитовый кирпич (225 мм); 6 – периклазовый кирпич толщиной 65 мм; 7 – шамотный кирпич толщиной 40 мм;
- 8 – гнездовой кирпич для установки пористой пробки;
- 9 – гнездовой кирпич для установки стакана шиберного затвора;

б – схема монолитной футеровки 90-тонного ковша:

- 1 – монолитная футеровка из тиксотропного бетона;
- 2 – теплоизолирующий и защитный (арматурный) слой;
- 3 – отверстие для установки выпускного стакана шиберного затвора;
- 4 – газопроницаемая пробка;

в – сталеразливочный ковш со стопором: 1 – цапфа;

- 2 – гнездо стакана; 3 – стакан; 4 – стопор;
- 5 – стопорный механизм; 6 – футеровка

В днище ковша устанавливают гнездовой кирпич, в который перед каждой плавкой вставляют разливочный стакан, изготовленный из периклаза. Для открытия и закрытия стакана применяют шиберный затвор (рис. 11.2).

Шиберный затвор состоит из тщательно притертых неподвижной и подвижной плит, выполненных из периклаза. Подвижная плита со стаканом-коллектором 4 соединена с гидравлическим цилиндром, позволяющим подвижной плите перемещаться относительно неподвижной. Перемещая подвижную плиту, совмещают стакан-коллектор 4 с разливочным стаканом 1, открывая выход металла для разливки. Смещая стакан-коллектор от

разливочного стакана, перекрывают канал для вытекания металла и разливку прекращают.

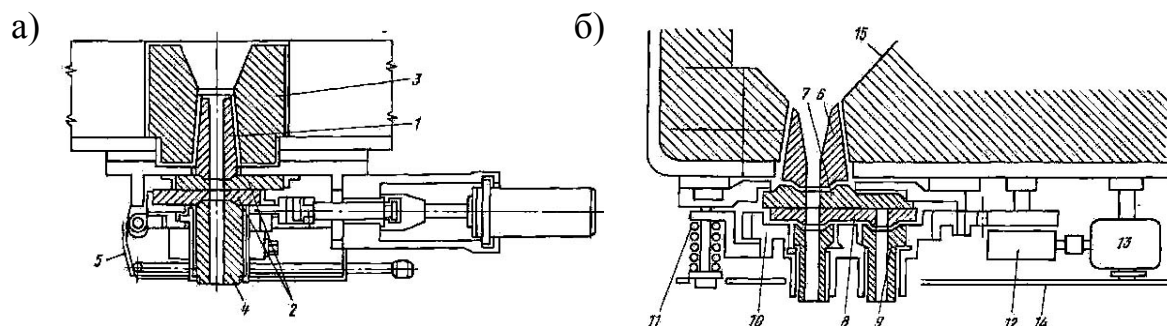


Рис. 11.2. Стопорные устройства скользящего типа:

- а – шиберные; б – поворотные или дисковые с несколькими отверстиями различного диаметра: 1 – разливочный стакан ковша; 2 – плиты; 3 – гнездовой кирпич; 4 – наружный разливочный стакан; 5 – металлический защитный кожух; 6 – верхний стакан; 7 – неподвижная плита; 8 – вращающаяся плита; 9 – коллектор; 10 – ротор; 11 – пружины; 12 – редуктор; 13 – электродвигатель; 14 – предохранительный кожух; 15 – футеровка промежуточного ковша

В днище ковша в гнездовом кирпиче 8 (рис. 11.1, а) устанавливают пористую периклазовую пробку для продувки металла аргоном (пористость около 30 %).

Внепечная обработка стали в ковше при атмосферном давлении без подогрева. Такие процессы осуществляют на установке внепечной обработки стали (УВОС), включающей продувку металла в ковше аргоном, подаваемым через пористую пробку в днище ковша или через неохлаждаемую фурму, вводимую в металл сверху. Фурма представляет собой стальную неохлаждаемую трубу внутренним диаметром 50 мм, защищенную снаружи шамотными катушками. УВОС оборудована бункерами с дозаторами (для введения легирующих и раскислителей) и трайб-аппаратами для введения в металл алюминиевой проволоки диаметром 10...12 мм и полый стальной проволоки диаметром 9...16 мм, начиненной ферросплавами с высокоактивными элементами (Ca, Ti, V).

УВОС решает следующие задачи:

- 1) перемешивание металла в ковше для выравнивания состава и температуры по объему;
- 2) удаление неметаллических включений из стали путем их флотации пузырями аргона;
- 3) установление точного состава стали за счет введения необходимого количества ферросплавов;

4) точное регулирование температуры стали благодаря управляемому охлаждению заранее перегретой стали;

5) глубокое раскисление стали. Длительность обработки стали – 15...30 мин, после обработки сталь поступает на разливку.

Процессы с подогревом. Эти процессы протекают на установке **ковш-печь (УКП)** которая позволяет выполнять различные виды внепечной обработки одновременно с электродуговым нагревом металла в ковше (рис. 11.3).

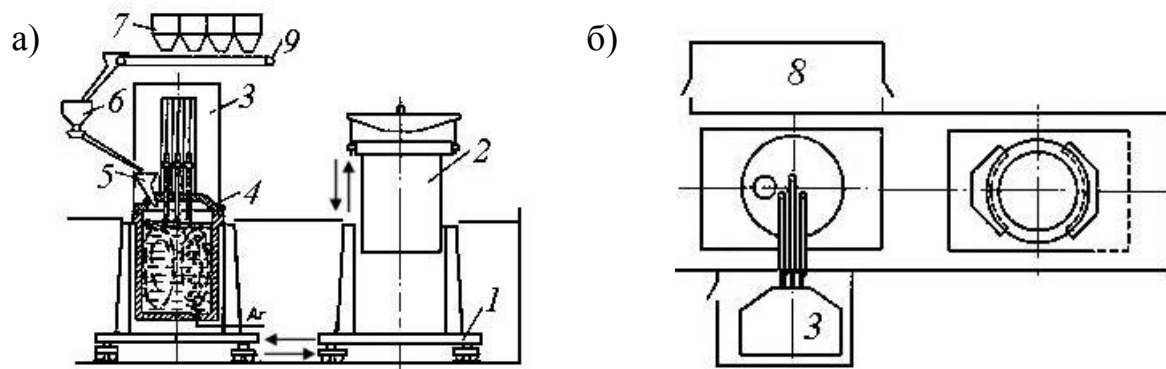


Рис. 11.3. Схема установки ковш-печь:

а – главный вид; б – вид сверху:

- 1 – металловозная тележка; 2 – сталеразливочный ковш;
- 3 – трансформатор стенда электродугового нагрева;
- 4 – крышка стенда электродугового нагрева;
- 5 – бункер для подачи ферросплавов и лигатур;
- 6 – дозирующие весы; 7 – бункера ферросплавов и лигатур;
- 8 – пульт управления

Для обработки на УКП металл подают в ковшах, оборудованных шиберными затворами и одной – тремя пористыми пробками для продувки расплава аргоном, которая необходима для выравнивания температуры и химического состава металла в объеме ковша. Рабочий слой футеровки ковша выполняют из основных формованных огнеупоров или тиксотропного корундошпинелидного бетона. В зоне шлакового пояса используют периклазоуглеродистый кирпич с высоким содержанием плавленного магнетита и добавлением комбинированных антиоксидантов и органической (полимерной) связки состава, %: более 97 MgO; менее 2,0 CaO; менее 0,5 SiO₂; менее 0,5 Fe₂O₃; менее 0,3 Al₂O₃; более 12,0 остаточного углерода (сверх 100 %). При обработке металла на УКП высота свободного борта ковша должна составлять около 0,5 м.

На металловозной тележке (сталевозе) ковш транспортируют к стенду электродугового нагрева УКП и накрывают крышкой, которая уменьшает потери тепла при нагреве и обработке металла, создает

безопасные условия работы, уменьшая разбрызгивание при подаче в ковш шлакообразующих и ферросплавов, защищает металл от окисления и насыщения газами и сбора отходящих газов. Крышку ковша современных УКП выполняют водоохлаждаемой. Она может быть выполнена в виде металлического кожуха с расположенными внутри него трубами водяного охлаждения или только из труб водяного охлаждения, вплотную прилегающих друг к другу. Для уменьшения потерь тепла на внутреннюю поверхность новой крышки наносят футеровку, а в процессе эксплуатации она покрывается слоем гарнисажа.

В крышке имеются отверстия, через которые в ковш опускают графитовые электроды, подают ферросплавы и шлакообразующие.

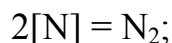
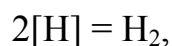
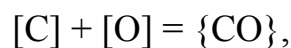
Помимо оборудования, показанного на рис. 11.3, современные УКП оборудованы манипуляторами для измерения температуры и активности кислорода в металле, отбора проб металла и шлака, фурмами для продувки стали аргоном и порошками, трайб-аппаратами для ввода порошковой проволоки.

УКП позволяют не только регулировать температуру металла путем нагрева и вводить большие массы ферросплавов для легирования. Кроме того, эти установки позволяют проводить десульфурацию стали. Для этого на зеркале металла (металл из сталеплавильного агрегата необходимо выпустить без шлака или шлак удалить из ковша) наводят высокоосновной хорошо раскисленный шлак, содержащий 50...70 % CaO, 20...30 % Al₂O₃, 5...10 % SiO₂, 4...8 % MgO, менее 0,3...0,5 % FeO. С целью увеличения жидкотекучести шлака в него часто добавляют плавиковый шпат до содержания 5...20 % CaF₂. Низкой активности (концентрации) оксидов железа FeO в шлаке способствует нейтральная атмосфера в подсводовом пространстве, возникающая благодаря продувке металла аргоном. Установка ковш-печь позволяет получить сталь с содержаниями серы менее 0,002 %.

Установка ковш-печь обычно стоит в следующей цепи: сталеплавильный агрегат – установка ковш-печь – установка непрерывной разливки стали. Поэтому длительность обработки стали на установке ковш-печь равна длительности плавки стали и ее непрерывной разливки. Например, для 100-тонной высокомошной дуговой электропечи этот цикл равен: плавка 40 мин – внепечная обработка 40 мин – непрерывная разливка 40 мин (т.е. 40 – 40 – 40 мин). Ни один агрегат не может выбиваться из этого цикла.

Внепечная обработка стали при пониженном давлении решает следующие задачи:

1) удаление растворимых газов (кислорода, водорода, азота) благодаря смещению равновесия реакций вправо, то есть в сторону дегазации стали:



2) глубокое раскисление стали углеродом в соответствии с реакцией $[C] + [O] = \{CO\}$:

$$[O] = p_{CO} / (K_p \cdot [C]);$$

3) глубокое обезуглероживание при продувке стали кислородом в условиях вакуума:

$$[C] = p_{CO} / (K_p [O]);$$

4) удаление неметаллических включений при образовании пузырей CO (кипении) и дополнительной продувке аргоном (явление флотации неметаллических частичек). За время вакуумирования на 40...50 % снижается концентрация кислорода в стали, на 50...60 % – содержание водорода и на 10...20 % – содержание азота.

Имеется большое число технических решений вакуумной обработки стали. Схемы конструкций для внепечного вакуумирования стали приведены на рис. 11.4.

Рассмотрим вакуумирование стали в ковше (рис. 11.4, а). В этом случае сталеразливочный ковш с металлом δ помещают в вакуумную камеру 1, снабженную крышкой 3. В вакуумной камере создают разрежение до 50...180 Па, металл продувают аргоном, подаваемым через пористую пробку 9. Продолжительность вакуумной обработки стали для плавок массой 30...110 т равна 10...15 мин. Металл перед обработкой должен иметь повышенную температуру, поскольку скорость охлаждения металла во время обработки 110-тонных плавок равна около 4,5 К/мин.

Далее рассмотрим вакуумирование стали в струе (см. рис. 11.4, б). Этот метод реализован при отливке в изложницы слитков большой массы (30...550 т), предназначенных для изготовления единичных крупных изделий: валов двигателей, роторов турбин, обечаек (цилиндрических колец) защиты реакторов и т.д. В этом случае в вакуумную камеру 4 устанавливают чугунную изложницу 6, камеру накрывают крышкой 3, на которой вакуумплотно (через алюминиевую пластину) установлен промежуточный ковш 1. Металлом из сталеразливочного ковша (на рис. 11.4 не показан) заполняют промежуточный ковш 1 и поднимают стопор. Сталь проплавляет алюминиевую пластину и заполняет изложницу, находящуюся под вакуумом при давлении 50...150 Па. Газы, растворенные в стали, переходят в разреженное пространство и разрывают струю на мелкие капли.

При таком способе вакуумной обработки степень дегазации стали от водорода составляет 60...70 %, от азота – 10...20 %, от кислорода – 30...40 %.

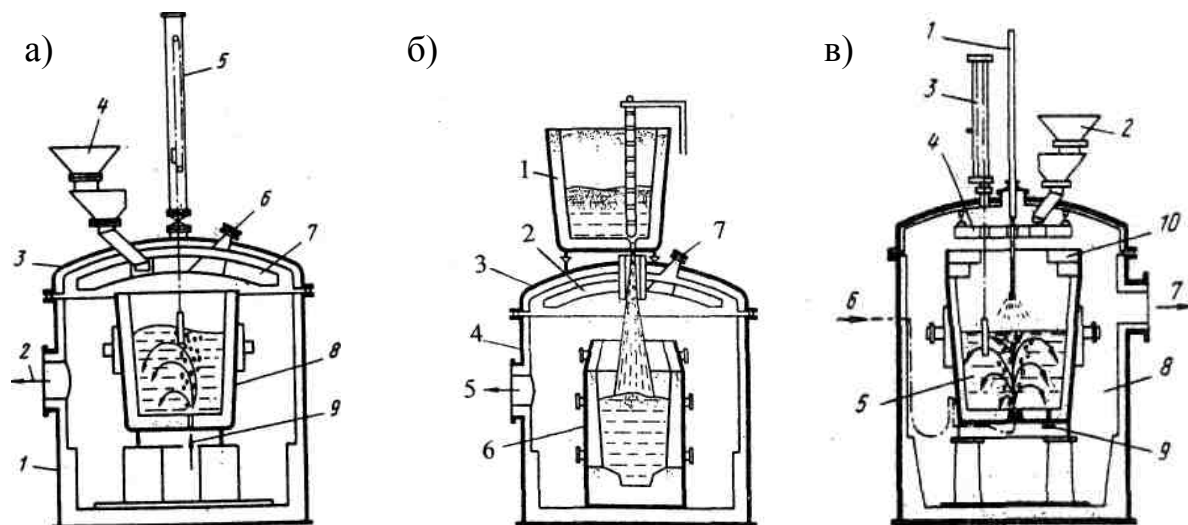
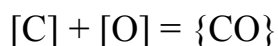


Рис. 11.4. Схемы конструкций для внепечного вакуумирования стали:

- а – вакуумная обработка стали в ковше: 1 – вакуумная камера; 2 – выход к вакуумному насосу; 3 – крышка вакуумной камеры; 4 – бункер для присадки легирующих элементов; 5 – устройство для отбора проб; 6 – гляделка; 7 – экран; 8 – разливочный ковш; 9 – подача аргона;
- б – вакуумная обработка стали при отливке слитков: 1 – промежуточный ковш; 2 – защитный экран; 3 – крышка вакуумной камеры; 4 – вакуумная камера; 5 – выход к вакуумным насосам; 6 – изложница; 7 – гляделка;
- в – схема установки для осуществления окислительных процессов при вакуумной обработке в ковше: 1 – кислородная фурма; 2 – бункер для присадок; 3 – устройство для измерения температуры и отбора проб; 4 – водоохлаждаемый экран; 5 – ковш; 6 – подвод аргона для перемешивания; 7 – вакуум-провод к насосам; 8 – вакуумная камера; 9 – шиберный затвор; 10 – защитный экран

Рассмотрим окислительные процессы при вакуумировании стали в ковше. Схема такой установки приведена на рис. 11.4, в. В вакуумную камеру 8 помещают ковш с металлом 5, камеру накрывают крышкой, через шлюз вводят водоохлаждаемую кислородную фурму 1 и через нее подают кислород. Одновременно для создания интенсивного перемешивания в металл через пористую пробку в днище ковша подают аргон. Процесс окисления в вакууме получил название вакуумного кислородного рафинирования (ВКР). Международное наименование процесса – VOD (от англ. Vacuum Oxygen Decarburisation – окисление углерода кислородом под вакуумом).

Процесс предназначен для выплавки коррозионно-стойкой стали с содержанием хрома более 10 %. В условиях вакуума кислородная продувка приводит к смещению равновесия реакции



в сторону окисления углерода и образования газа CO. Содержание углерода при обработке стали процессом VOD не превышает 0,04 % (при исходном содержании 0,7...1,0 % C). Обработка стали процессом VOD делится на два периода: продувочный и послепродувочный. За время продувки в течение 60...80 мин температура металла повышается с 1550 до 1685 °С. В послепродувочный период после присадки шлакообразующих, раскислителей и легирующих расплав в течение 15...30 мин выдерживают под вакуумом, достигающим 130 Па, при непрерывной продувке аргоном. За это время происходит дальнейшее снижение содержания углерода, а содержание серы в металле понижается до значений менее 0,006 %. Основность шлака достигает 2,8, а содержание в нем оксида хрома Cr₂O₃ не превышает 1,2 %. Усвоение элементов в процессе VOD высокое: 99 % Cr, Ni, Mo; 95 % Mn; 92...95 % Nb; 85...90 % Al; 80...90 % Ti.

Имеется разновидность процесса VOD. Это процесс VOD – PB, в котором в качестве окислителя используют не газообразный кислород, а вдувают в металл тонко измельченную богатую железную руду. Частицы Fe₂O₃ являются центрами образования CO. Это обеспечивает более быстрое и более глубокое обезуглероживание: содержание углерода понижается до 0,0006 %, тогда как при процессе VOD оно редко достигает 0,0010 %. При продувке стали смесями CaO – CaF₂ достигаются ультранизкие содержания серы 0,0002...0,0004 %.

Вакуумирование порций металла. Имеется два типа промышленных установок: порционного вакуумирования ДН (рис. 11.5, а) и циркулярного вакуумирования РН (рис. 11.5, б, в).

При порционном вакуумировании засасывающий патрубок опускают в металл в ковше 1 (см. рис. 11.5, а) и сразу включают вакуумные насосы. В результате возникающей разницы давлений между внутренней полостью камеры (давление в камере 100 Па) и атмосферным давлением (101,3 кПа) металл затекает в камеру и заполняет нижнюю часть вакууматора; высота столба металла достигает 1,4 м.

При поступлении расплава в разреженное пространство начинается дегазация. В зависимости от количества растворенных газов металл вскипает более или менее интенсивно.

Как только кипение прекращается, вакуумную камеру поднимают, что приводит к уменьшению объема, занимаемого расплавом в вакууматоре, и к вытеканию стали обратно в ковш. Высота подъема стали около 1,4 м.

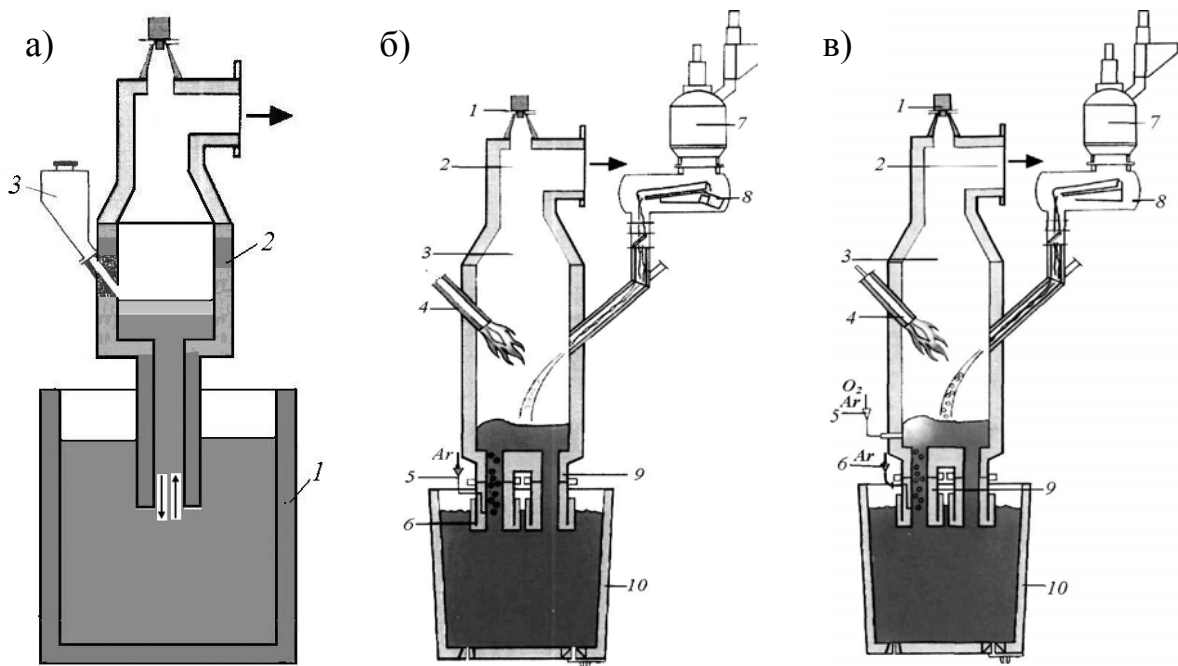


Рис. 11.5. Схемы конструкций для порционного и струйного вакуумирования стали:

- а – технология ДН (частичное легирование и гомогенизация расплава путем изменения избыточного давления/вакуума):
 1 – ковш; 2 – камера; 3 – шлюз для легирующих добавок;
 б – схема RH процесса; в – схема RH–ОВ процесса:
 1 – телевизионная камера; 2 – вакуум; 3 – камера RH, RH–ОВ;
 4 – подогрев камеры; 5 – патрубок для подвода Ar, O₂;
 6 – погружная трубка на входе; 7 – шлюз для ввода легирующих добавок;
 8 – лотковый дозатор в вакуум-плотном кожухе;
 9 – погружная трубка на выходе; 10 – сталеразливочный ковш

Подъемы и опускания (без полного вынимания патрубка из металла и нарушения вакуума в камере) продолжают до тех пор, пока не будет достигнута желаемая степень дегазации металла (обычно требуется 30...40 циклов), при этом весь металл три – четыре раза (кратность циркуляции) побывает в вакуумной камере. Продолжительность обработки составляет 15...30 мин. Ход камеры – 550...700 мм.

После окончания обработки в вакуумную камеру напускают азот или аргон, а затем воздух до достижения атмосферного давления. Вакуумную камеру перед вакуумированием нагревают до температуры около 1550 °С. Нагрев осуществляют либо графитовым стержнем, либо газокислородной горелкой. При вакуумной обработке на установке ДН содержание водорода в стали снижается с 2...5 см³/100 г до около 1,5 см³/100 г, содержание кислорода (за счет снижения оксидных включений) понижается в 2...3 раза,

содержание азота – в 1,2...1,5 раза. При вакуумной обработке нераскисленной малоуглеродистой стали возможно получение содержания углерода в металле менее 0,005 %.

Установка RH (см. рис. 11.5, б, в) состоит из вакуумной камеры 2 (вакууматора). В нижней части вакуумная камера имеет два погружаемых в металл патрубка: подъемный патрубок 6 и опускной патрубок 9. Патрубки с обеих сторон имеют огнеупорную защиту. Патрубки погружают в расплавленный металл в ковше. Когда из камеры начинают откачивать воздух, то под действием атмосферного давления расплавленный металл поднимается в вакуумную камеру на барометрическую высоту и покрывает подину камеры. Одновременно в нижнюю часть подъемного патрубка подают аргон как транспортирующий газ. Газ, увеличиваясь в объеме при нагреве, поднимается по патрубку, приводит в движение находящийся здесь металл и приподнимает уровень зеркала в камере. В камеру поступает смесь примерно из одной части металла и десяти частей газа со скоростью более 5 м/с. Над подводящим патрубком расплав выпучивается, и из него выбрасываются брызги стали. Дегазированный металл стекает по сливному патрубку обратно в ковш. Продолжительность вакуумной обработки составляет 20...30 мин, кратность циркуляции – три – четыре цикла. После окончания обработки в камеру напускают азот или аргон, а затем воздух до достижения атмосферного давления. Весь металл вытекает из камеры в ковш, а камеру поднимают. Ковш, стоящий на сталевозе, подают на разливку.

При вакуумировании на установке RH содержание кислорода в стали снижается в 2...3 раза, водорода в 1,5...2,5 раза, азота – в 1,2...1,3 раза. Процесс RH используют для обработки больших масс стали в ковше (до 400 т) в конвертерных цехах.

Вакууматор RH приспособлен к продувке металла кислородом в процессе вакуумирования. Такой процесс получил название **RH–OB** (см. рис. 11.5, в). При обработке на установке RH–OB коррозионно-стойких сталей с содержанием хрома 16...17 % без труда получают сталь с содержанием углерода 0,02 % и менее при исходном содержании до обработки 0,2...0,6 %. Именно с использованием установок RH–OB в конвертерных цехах выплавляют сталь, идущую на изготовление кузовов легковых автомобилей и содержащую углерода менее 0,003 % и азота – менее 0,004 %.

11.2. Разливка стали

После внепечной обработки жидкая сталь поступает на разливку. Разливка стали – это завершающая стадия сталеплавильного процесса, в результате которой сталь из жидкого состояния переходит в твердое и приобретает форму непрерывнолитой заготовки или слитка определенных

форм, размеров и массы. После разливки заготовки или слитки поступают на горячую пластическую деформацию (в большинстве случаев – на прокатку) с получением плоской (листовой) или длинномерной сортовой (круг, квадрат, уголок, балка, рельс) продукции.

В общем случае процесс перехода вещества из жидкого состояния в твердое Ж → Тв называют отвердеванием. Твердое вещество может иметь кристаллическую структуру, и тогда переход Ж → Тв называют кристаллизацией. Если твердое вещество имеет аморфную (некристаллическую) структуру, то переход Ж → Тв называют аморфизацией (стеклованием). Расплавленные металлы и сплавы при обычно реализуемых в промышленности условиях отвердевают с образованием кристаллической структуры. Только при скоростях охлаждения более 10^6 К/с небольших масс сплавов, например Fe – В, Fe – Р, Mg – Zn, Ti – Be и др., удается получить аморфную структуру вещества в твердом состоянии. Это так называемые металлические стекла.

Различают два способа разливки: непрерывную на установках непрерывной разливки стали и в слитки.

11.2.1. Непрерывная разливка стали

Непрерывная разливка – это высокотехнологичный и высокоавтоматизированный метод разливки стали. В России доля непрерывной разливки составляет 58%. Схема непрерывной разливки стали приведена на рис. 11.6.

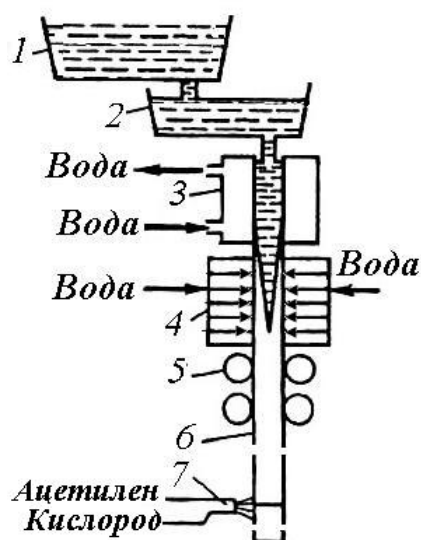


Рис. 11.6. Схема непрерывной разливки стали:
 1 – сталеразливочный ковш; 2 – промежуточный ковш;
 3 – кристаллизатор; 4 – зона вторичного охлаждения;
 5 – тянущие ролики; 6 – непрерывнолитая заготовка;
 7 – газорезка

Жидкую сталь из сталеразливочного ковша через промежуточный ковш заливают в водоохлаждаемый кристаллизатор. Перед разливкой в кристаллизатор вводят стальную затравку, исполняющую роль временного дна. Сталь затвердевает у стенок кристаллизатора и на затравке, образуя достаточно прочную корочку, внутри которой еще имеется жидкий металл.

Принципиальная схема затвердевания непрерывного слитка приведена на рис. 11.7.

Корочку вместе с жидкой сердцевиной начинают непрерывно вытягивать вниз из кристаллизатора, вначале используя затравку, а затем саму заготовку с помощью тянущих валков. Одновременно в кристаллизатор непрерывно продолжают заливать металл со скоростью, соответствующей скорости вытягивания заготовки. Из кристаллизатора заготовка выходит с жидкой сердцевиной при толщине корочки 20...25 мм. Окончательно металл отвердевает в зоне вторичного охлаждения благодаря подаче струй воды или водо-воздушной смеси на поверхность заготовки. После прохождения тянущих валков заготовку режут на необходимые для дальнейшей прокатки длины. Для порезки используют кислородные резаки или ножницы. В зависимости от размеров заготовки скорость ее вытягивания изменяется в пределах 0,6...6,0 м/мин. Современная технология и оборудование УНРС позволяют без прекращения разливки разливать от 1 до 100 плавков – это разливка плавка на плавку.

Установки непрерывной разливки стали подразделяют по конструктивному признаку и форме заготовок. На рис. 11.8 приведены схемы УНРС, отличающиеся конструктивными признаками. Радиальные и криволинейные УНРС позволяют существенно снизить высоту агрегата. Высота криволинейных УНРС достигает 6 м (см. рис. 11.8, з). В ней заготовка покидает кристаллизатор уже изогнутой по овалу. При переходе в горизонтальное положение заготовку разгибают. Вертикальные (см. рис. 11.8, а) и вертикальные с изгибом (см. рис. 11.8, б) УНРС обеспечивают более благоприятные условия для всплывания

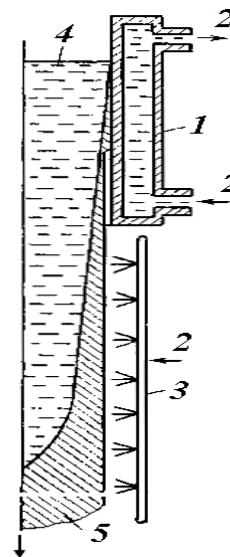


Рис. 11.7. Схема затвердевания непрерывного слитка:
1 – кристаллизатор (первичное охлаждение); 2 – подвод и отвод воды для охлаждения кристаллизатора; 3 – система вторичного охлаждения (форсунки для подачи воды на поверхность слитка); 4 – уровень жидкого металла в кристаллизаторе; 5 – закристаллизовавшаяся часть слитка

неметаллических включений из жидкой сердцевины кристаллизующейся заготовки.

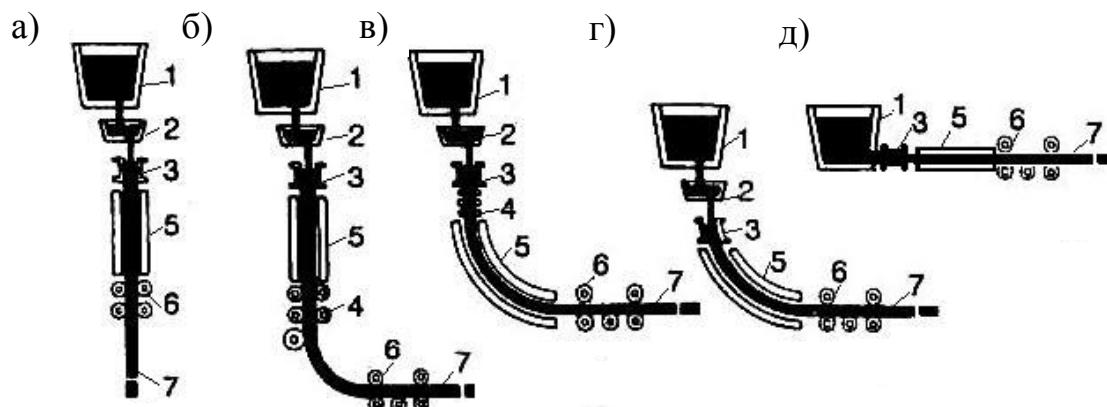


Рис. 11.8. Типы установок непрерывной разливки стали:

- а – вертикальные; б – вертикальные с загибом;
- в – радиальные с вертикальным кристаллизатором;
- г – криволинейные; д – горизонтальные:
- 1 – сталеразливочный ковш; 2 – промежуточный ковш;
- 3 – кристаллизатор; 4 – зона изгиба;
- 5 – направляющие ролики и зона вторичного охлаждения;
- 6 – тянущие и правильные ролики; 7 – газорезка

По форме заготовок УНРС делят на слябовые и блюмовые. На слябовых УНРС производят плоские заготовки сечением максимум 300х3000 мм. Эти заготовки предназначены для производства листовой продукции. На блюмовых УНРС производят квадратные или прямоугольные заготовки сечением от 100х100 до 450х650 мм. Эти заготовки поступают на производство длинномерной продукции (сортового проката) с сечением в виде круга, квадрата, шестигранника, уголка, балки и др.

Современная тенденция развития слябовых УНРС заключается в уменьшении толщины заготовки и приближении ее по возможности к толщине горячекатаного листа. Это укорачивает цепочку УНРС – лист и снижает расходы на прокатку. На рис. 11.9 приведена схема тонколистовой УНРС с воронкообразным кристаллизатором (тип CSP – от англ. Compact Strip Production). Такая УНРС отливает слябы толщиной 48...63 мм.

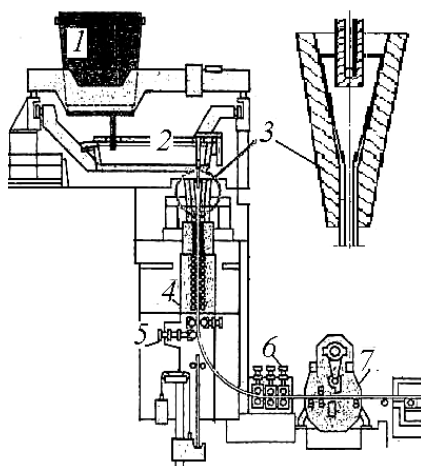


Рис. 11.9. Тонкослябовая УНРС типа CSP:

- 1 – сталеразливочный ковш; 2 – промежуточный ковш;
 3 – воронкообразный кристаллизатор; 4 – зона вторичного охлаждения;
 5 – изгибающий ролик; 6 – правильноотянущие клетки; 7 – ножницы

Другой принцип получения тонкого (толщиной 2...5 мм) сляба (ленты) заключается в использовании двухвалковой машины, предложенной Г. Бессемером (рис. 11.10).

При литье листа в двухвалковом кристаллизаторе жидкая сталь поступает между двумя параллельно расположенными литейными роликами. Вытекание расплава с торцов предотвращается боковыми уплотнениями. В процессе вращения литейных роликов во встречном направлении жидкий металл равномерно затвердевает на их образующих по всей длине бочки с получением корки, толщина которой по мере вращения увеличивается. Затвердевающий металл транспортируется роликами к зазору между ними, где заранее отрегулировано давление, обеспечивающее соединение обеих корок в литую полосу. Толщина листа при таком способе литья обычно составляет 1...5 мм.

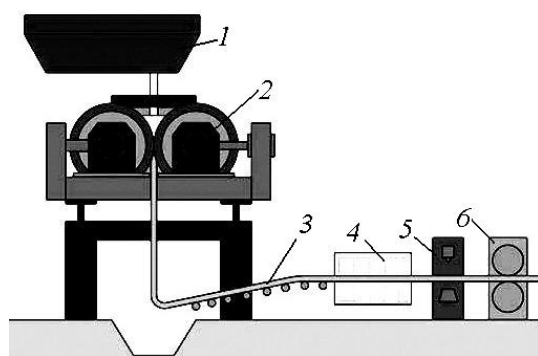


Рис. 11.10. Схема непрерывного литья листа:

- 1 – промковш; 2 – литейная двухвалковая машина;
 3 – участок охлаждения; 4 – участок правки листа;
 5 – обрезка кромок; 6 – тянущее устройство

Технология непрерывной разливки стали. Сталь, выплавленная в сталеплавильном агрегате и обработанная методами ковшовой металлургии, поступает на УНРС. Сталеразливочный ковш устанавливают на подвижный (поворотный) стенд, позволяющий заменять опорожненный ковш на ковш с металлом без прекращения разливки. Сталь из сталеразливочного ковша по огнеупорной защитной трубе, прикрепленной к стакану – коллектору шиберного затвора, поступает в промежуточный ковш. Труба погружена ниже уровня зеркала металла в промковше; зеркало металла покрыто рафинировочным и теплоизоляционным шлаком. Из промковша сталь по удлиненному стакану перетекает в кристаллизатор. На зеркале металла в кристаллизаторе находится специально приготовленная шлакообразующая смесь. Назначение трубы сталеразливочного ковша, удлиненного стакана промежуточного ковша и шлакообразующих смесей – изолировать металл от контакта с воздухом (источником кислорода, азота и водорода из влаги).

В период разливки кристаллизатор совершает вертикальное возвратно-поступательное движение, предотвращающее прилипание корочки заготовки к стенке кристаллизатора. Частота колебаний – 50...400 в минуту, амплитуда – 1...3 мм. Кристаллизаторы снабжены устройствами электромагнитного торможения струи; данная операция позволяет целенаправленно регулировать потоки металла в кристаллизаторе после вытекания из стакана. Ниже уровня кристаллизатора устанавливают статоры электромагнитного перемешивания металла в жидкой сердцевине заготовки, что снижает степень ликвации элементов в заготовке и увеличивает протяженность зоны центральных равноосных кристаллов. Центральную усадочную пористость удается уменьшить благодаря некоторому обжатию заготовки с жидкой сердцевиной. Важным регулирующим параметром, в зависимости от марки стали, является расход воды и сжатого воздуха в зоне вторичного охлаждения.

11.2.2. Литейно-прокатные агрегаты

Непрерывная разливка открывает перспективу создания действительно непрерывного процесса разливки и прокатки без разделения (порезки) заготовки. Следует иметь в виду, что в литейно-прокатных агрегатах (ЛПА) металл будет одновременно находиться в кристаллизаторе, в зоне вторичного охлаждения и в прокатных клетях, уменьшающих поперечное сечение заготовки. Для каждого участка или клетки ЛПА должен выполняться закон постоянства массы в единицу времени (например, кг/мин). Такие ЛПА широко используются в металлургии цветных металлов, например при разливке и прокатке меди и алюминия при производстве катанки (продукции круглого сечения диаметром 6...15 мм). Медь и алюминий позволяют осуществлять в прокатных клетях большие обжатия,

работать на малых линейных скоростях и легко согласовывать постоянство массовой скорости в отдельных звеньях.

Для стали имеются определенные проблемы, связанные с трудностью и даже невозможностью одновременного присутствия без разделения заготовки в зоне разливки и зоне прокатки из-за несоизмеримости их линейных и массовых скоростей.

В ОАО «Электросталь» работает ЛПА прямого совмещения непрерывной разливки стали с прокаткой для производства катанки. ЛПА включает радиальную сортовую УНРС с радиусом кривизны 3000 мм, на которой отливают из высоколегированных сплавов и коррозионно-стойких сталей заготовки сечением 60x80 мм со скоростью 2...4 м/мин. За УНРС устанавливают индукционную печь мощностью 500 кВт для подогрева и выравнивания температуры заготовки.

Далее заготовка без порезки поступает в планетарный прокатный стан, где она обжимается с получением катанки диаметром 8...12 мм. Скорость выхода катанки из планетарного прокатного стана – 1,1...2,2 м/с (66...132 м/мин).

Для производства ленты из коррозионно-стойкой стали на заводе фирмы Krupp Thyssen Nirosta GmbH применяют двухвалковую УНРС. Сталь выплавляют по следующей схеме: 90-тонная дуговая электропечь – 90-тонный конвертер АОД [1; 9] и подают на двухвалковую УНРС. Диаметр литейных валков – 1500 мм, длина валка – 1500 мм. Скорость разливки – 40...90 м/мин (максимальная скорость – 150 м/мин). Толщина ленты на выходе из валковой машины – 1,8...4,5 мм, толщина ленты после обжатия в четырехвалковой клетки – 1,3...3,5 мм. Разливают подряд два ковша стали. Годовая производительность ЛПА – 500 тыс. т.

11.2.3. Разливка стали в слитки

Слитки, имеющие определенную форму, предназначаются для последующей горячей пластической деформации – прокатки с получением в конечном счете листовой или сортовой продукции. Слитки могут также подвергаться ковке с получением поковок определенной формы.

Прокатка слитков требует применения мощных обжимных станов – блюминга или слябинга – как начальной стадии получения заготовок для дальнейшей прокатки. При непрерывной разливке стали слябинг и блюминг в цепи прокатки становятся ненужными.

Слитки отливают в специальные чугунные формы, называемые изложницами. Форма изложниц (рис. 11.11) определяется назначением слитка и условиями его горячей пластической деформации.

Технологически разливка стали в слитки делится на два вида: разливка сифоном и разливка сверху. Схемы способов разливки стали приведены на рис. 11.12.

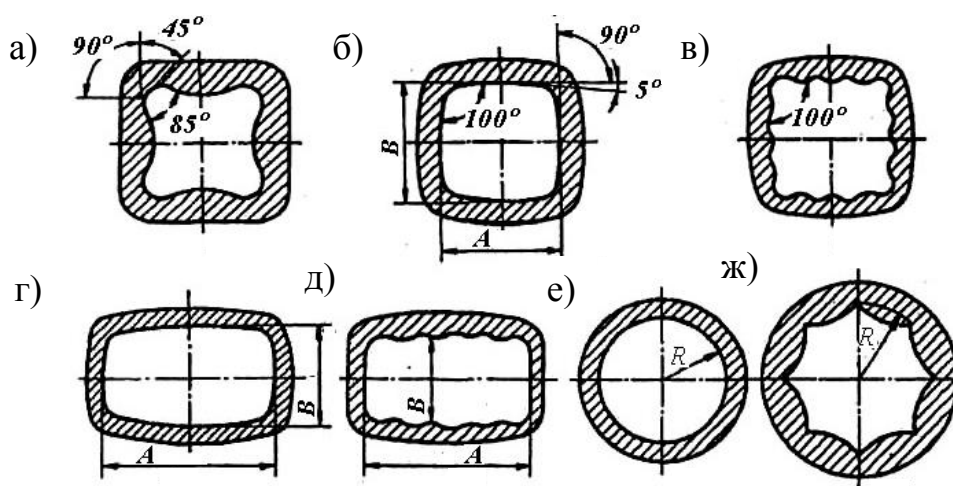


Рис. 11.11. Виды поперечного сечения изложниц для отливки стальных слитков:

- а, б, в – круглое для прокатки на сорт; г, д – прямоугольное;
 е – круглое для прокатки на трубы;
 ж – прямоугольное для производства поковок

Разливка сифоном. При разливке сифоном (рис. 11.12, а) на чугунный поддон 5, установленный горизонтально и имеющий каналы в виде огнеупорных трубок 3 (сифонные проводки), устанавливают изложницы 4 и центральный литник 2 (центровую).

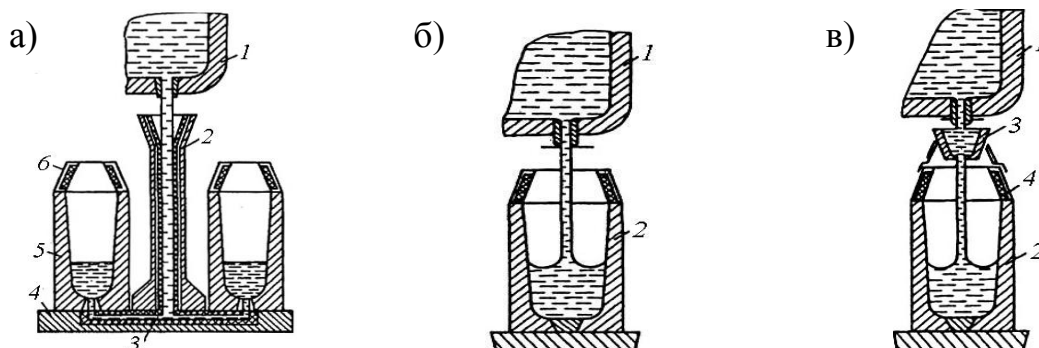


Рис. 11.12. Схемы способов разливки стали: а – разливка стали сифоном:

- 1 – ковш с металлом; 2 – центровая; 3 – сифонная проводка;
 4 – изложница; 5 – поддон; 6 – прибыльная надставка;

- б – разливка стали сверху непосредственно из ковша:

- 1 – ковш с металлом; 2 – изложница;

- в – разливка стали сверху через промежуточное устройство:

- 1 – ковш с металлом; 2 – изложница; 3 – промежуточная воронка;

- 4 – прибыльная надставка

Сифонная разливка основана на принципе сообщающихся сосудов: в центральный литник из сталеразливочного ковша, оборудованного шиберным или стопорным затвором, подают жидкий металл. Он по горизонталь-

ным каналам (сифонным проводкам) снизу поступает в изложницы. При разливке сифоном одновременно можно отливать от 1 до 64 слитков. На изложницы сверху устанавливают теплоизолирующие прибыльные надставки б, позволяющие вывести усадочную раковину в головную часть слитка. Эту часть после прокатки отрезают и передают на переплав как обратный стальной лом. При сифонной разливке на зеркале металла в изложнице наводят слой шлакообразующей смеси. Смесь предохраняет металл от контакта с воздухом, теплоизолирует зеркало металла и способствует получению хорошей поверхности слитка.

Разливка сверху (см. рис. 11.12, б, в). В данном случае сталь из сталеразливочного ковша 1 поступает в изложницу 2 сверху. При отливке крупных кузнечных слитков между сталеразливочным ковшом и изложницей устанавливают промежуточную воронку или промежуточный ковш 3. После наполнения изложницы и прибыльной надставки 4 зеркало металла засыпают теплоизолирующей или тепловыделяющей смесью для поддержания металла длительное время в прибыльной надставке в жидком состоянии для перевода усадочной раковины в головную (прибыльную) часть слитка.

11.3. Контрольные вопросы

1. Опишите особенности конструкции оборудования для ковшевой обработки стали (футеровка, шибберные затворы, подогревающие устройства).
2. Назовите цели и задачи обработки стали в ковше при атмосферном давлении. Оборудование, цели и задачи вакуумной ковшевой обработки стали.
3. Назовите методы разливки стали. В чем заключаются особенности конструкции основных типов установок непрерывной разливки стали?
4. Каковы достоинства и недостатки литейно-прокатных агрегатов?
5. Назовите способы разливки стали в слитки, укажите их достоинства и недостатки.

12. ПРОИЗВОДСТВО ФЕРРОСПЛАВОВ

12.1. Назначение ферросплавов и способы их производства

Ферросплавы – это сплавы железа с кремнием, марганцем, хромом, титаном и другими элементами, применяемые при производстве стали для улучшения ее свойств. Использовать нужный элемент в виде сплава с железом удобнее вследствие более низкой температуры его плавления и

выгоднее, т.к. стоимость вводимого элемента в сплаве с железом ниже по сравнению со стоимостью чистого металла.

Исходным сырьем для получения ферросилиция, ферромарганца и феррохрома служат руды, т.к. в них достаточно высокое содержание указанных элементов. При производстве ферровольфрама, ферромolibдена, ферротитана и других сплавов исходным сырьем является концентрат. Для этого руду обогащают ввиду малой концентрации в ней полезного элемента.

Ферросплавы получают восстановлением оксидов соответствующих металлов. Восстановление большей частью ведется в присутствии железа или его оксидов. В этом случае восстановленный металл образует раствор с железом. Растворяя восстановленный элемент или образуя с ним химическое соединение, железо уменьшает его активность, облегчает условия восстановления, препятствует обратной реакции – окислению. В большинстве случаев температура плавления сплава с железом ниже температуры плавления восстанавливаемого элемента, поэтому реакция восстановления протекает при более низкой температуре. Если исходное сырье не содержит железа, то при выплавке ферросплавов, его вводят в шихту в виде лома или железной руды.

В зависимости от вида применяемого восстановителя различают три основных способа получения ферросплавов:

- 1) углевосстановительный;
- 2) силикотермический;
- 3) алюминотермический.

Углевосстановительный способ получения ферросплавов применяется при производстве углеродистых ферромарганца, феррохрома и всех сплавов с кремнием (кремний препятствует переходу углерода в сплав). Для восстановления в этом случае используют углерод, который является наиболее дешевым из восстановителей. При восстановлении указанных элементов (Mn, Cr) легко образуются карбиды. Поэтому соответствующие ферросплавы при использовании углерода в качестве восстановителя содержат большое количество углерода и применяются при производстве углеродистых и малолегированных сталей.

Для выплавки высоколегированных сталей (нержавеющих, жаропрочных и др.) необходимо иметь минимальное содержание углерода в ферросплавах. Для этой цели выплавляют ферросплавы с низким содержанием углерода, например безуглеродистый феррохром, металлический хром и марганец, ферросплавы с титаном, вольфрамом, ванадием и другими металлами. В этом случае при выплавке ферросплавов в качестве восстановителя используют кремний, алюминий или другой элемент, обладающий большим сродством к кислороду по сравнению с восстанавливаемым. Процесс называется соответственно силикотермическим и алюминотермическим.

12.2. Ферросплавная печь

Для производства ферросплавов применяются в основном дуговые печи сталеплавильного типа, т.к. реакции восстановления в ферросплавных печах идут с большим поглощением тепла.

Печи, применяемые для выплавки ферросплавов, могут быть стационарными или вращающимися, открытыми сверху или с закрытыми сводом. Внедряемые в последние годы печи являются закрытыми и вращающимися. В работающей печи электроды погружены в твердую шихту, которую пополняют по мере ее проплавления. Сплав и шлак выпускают периодически. Ферросплавные печи работают непрерывно.

Кожух печи выполняют из толстолистового железа и усиливают ребрами и поясами жесткости. Материалы, применяемые для футеровки печи, выбирают в зависимости от выплавляемого сплава. Так, для выплавки кремнистых сплавов и углеродистого ферромарганца рабочее пространство печи выкладывают из угольных блоков, а для выплавки углеродистого феррохрома – из магнезитового кирпича. Верх стен выкладывают шамотным кирпичом.

В большинстве ферросплавных печей рабочим слоем футеровки служит так называемый гарнисаж или настыль, образованный из проплавленной руды, шлака и сплава.

Рабочее пространство печи закрыто сводом, в котором расположены электродержатели, отверстия для загрузочных воронок, предохранительных клапанов и газоотводов.

В ферросплавных печах используются самоспекающиеся непрерывные электроды, изготавливаемые в печи в процессе работы. Электроды состоят из железного кожуха, заполняемого специальной электродной массой, состоящей из термоантрацита, литейного кокса, каменноугольной смолы и пека. Электродную массу забрасывают в кожух в холодном состоянии. Под действием тепла печи масса размягчается и плотно заполняет кожух. В процессе работы печи по мере сгорания электрода необожженная часть постепенно опускается и при дальнейшем нагреве электродная масса спекается. Электрод по мере сгорания опускается, а верхняя часть его наращивается.

Для более равномерного проплавления шихты и разрушения образующихся настелей печи оборудованы механизмом вращения ванны. Вращение осуществляется с помощью привода, который находится в зацеплении с зубчатым венцом, закрепленным к железобетонной плите. Нагрузка от печи через железобетонную плиту передается на ходовые колеса, опирающиеся на кольцевой рельс. Вращение ванны реверсивное в пределах сектора, соответствующего повороту на 130°.

12.3. Производство ферросилиция

Ферросилиций с содержанием кремния 18...50 и 60...95 % выплавляют в ферросплавных печах. Сплав с содержанием кремния 50...60 % не выплавляется, т.к. при загрязнении его фосфором и алюминием он расплывается с выделением ядовитых летучих соединений. Наибольшее распространение получила выплавка 45- и 75-процентного ферросилиция.

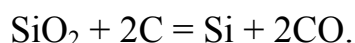
Рудной составляющей шихты являются кварциты, содержащие свыше 95 % SiO_2 и небольшое количество глинозема (Al_2O_3). Кварцит дробят и отмывают от глины.

В качестве восстановителя применяют металлургический коксик. Основные требования, предъявляемые к восстановителю:

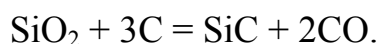
- 1) низкая зольность;
- 2) высокое электросопротивление;
- 3) низкое содержание летучих;
- 4) прочность кусков при нагреве.

Для получения нужной концентрации кремния в сплаве в шихту вводят измельченную стружку углеродистых сталей. В присутствии железа облегчается ход процесса.

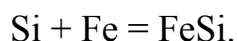
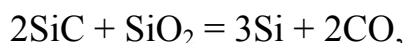
Кремний восстанавливается углеродом по реакции



При избытке восстановителя образуется и карбид кремния:



Наличие карбида кремния не желательно, т.к. из-за его тугоплавкости ($T_{\text{пл}} \approx 2700 \text{ }^\circ\text{C}$) загромождается нижняя часть печи и снижается производительность. В присутствии железа карбид кремния разрушается свободным кремнеземом (SiO_2) по следующим реакциям:



Чем больше железа в шихте, тем при более низкой температуре происходит получение ферросилиция.

Несмотря на применение углеродистого восстановителя, ферросилиций содержит незначительное количество углерода (менее 0,1 % C). Объясняется это тем, что силициды прочнее карбидов. В присутствии кремния растворимость углерода в сплаве уменьшается, и чем больше в сплаве кремния, тем меньше сплав содержит углерода.

В процессе плавки, которая ведется непрерывно, электроды глубоко погружены в шихту. При загрузке шихтовых материалов стремятся создать и поддерживать вокруг электродов шихту в виде конусов. Назначение

конусов шихты состоит в том, чтобы затруднить выход газам, образующимся в зоне реакций, уменьшить потери тепла. Чем шире конус шихты, тем более активна зона печи, лучше оседает шихта, стабильней ход печи.

В зоне дуг в шихте образуется полость с очень высокой температурой. Стенки этой полости непрерывно оплавляются, кремний восстанавливается и растворяется в жидком железе, образуя сплав ферросилиция. Сплав опускается в зону реакций.

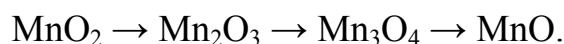
При нормальном ходе печи электроды медленно опускаются по мере сгорания и происходит равномерное оседание шихты вокруг электродов.

Выплавленный ферросилиций выпускают в ковш 12 – 15 раз в сутки и разливают.

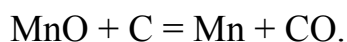
12.4. Производство ферромарганца

Исходными материалами при производстве ферромарганца являются марганцевые руды, коксик и стальная стружка.

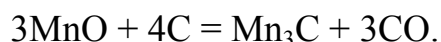
Восстановителем является углерод. Восстановление оксидов марганца протекает достаточно легко при сравнительно низких температурах по схеме от высших оксидов к низшим:



Процесс восстановления определяется реакцией



Одновременно в присутствии углерода протекает реакция образования карбида марганца:



Таким образом, восстановление марганца ведется в условиях избытка углерода и выплавляемый ферромарганец содержит высокий процент углерода (до 7 % С).

Кроме углеродистого ферромарганца в ходе выплавки получают еще бифосфористый марганцевый шлак (около 50 % MnO и 0,04 % P). Такой шлак используют вместо марганцевой руды для выплавки малофосфористых марганцевых сплавов, а также силикомарганца.

Иногда плавку ведут с недостатком восстановителя, чтобы понизить степень восстановления марганца и обеспечить получение оксидов марганца, получая при этом попутный металл, содержащий до 65% Mn. Использование этого металла затруднено из-за высокого содержания фосфора (до 2,0 % P), который восстанавливается и переходит в сплав.

При производстве ферромарганца плавку ведут непрерывно. Электроды погружают глубоко в шихту, вследствие чего над зоной высоких

температур находится большой слой шихты. Пройдя такое расстояние, шихтовые материалы попадают в зону восстановления подготовленными, когда из них удаляются летучие и они нагреваются. Этим обеспечивается спокойный ход плавки.

Сплав ферромарганца и шлак выпускают примерно через каждые 1,5 ч. При выпуске шлак отделяется от сплава. Состав ферромарганца марки ФМн75: более 75 % Mn, менее 7 % C, менее 0,45 % P, около 1,5 % Si.

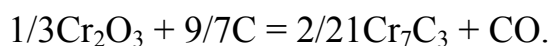
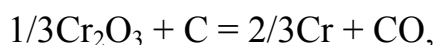
Для раскисления и производства сталей необходимы не только углеродистый ферромарганец, но и сплав с более низким содержанием углерода. Для производства таких сплавов применяют различные способы. Одним из них является способ выплавки с использованием кремния в качестве восстановителя. Для этого выплавляют силикомарганец из марганцевых руд с добавлением кварцита и железной руды. Восстановителем служит углерод кокса. Но благодаря тому, что кремний способен уменьшать растворимость углерода, силикомарганец получается с низким содержанием углерода (менее 2,5 % C). Таким образом, ферромарганец с пониженным содержанием углерода получают восстановлением марганцевой руды кремнием силикомарганца.

Другим способом является процесс получения металлического марганца, при котором выплавляют отдельно передельный шлак с высоким содержанием марганца, а также передельный силикомарганец с повышенным содержанием кремния и низким содержанием углерода. Далее эти продукты применяют для выплавки металлического марганца. Таким образом, осуществляется трехстадийный процесс, который сводится к восстановлению марганца из шлака кремнием передельного силикомарганца.

12.5. Производство феррохрома

Выпускаемый отечественной промышленностью феррохром может содержать углерода от 0,02 до 8 %. Для выплавки феррохрома используют хромовую руду, содержащую до 62 % Cr₂O₃, в качестве восстановителя применяют коксик. В состав хромовой руды входят оксиды железа, необходимые для внесения в сплав требуемого количества железа.

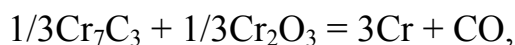
Восстановление оксидов хрома идет по реакциям



В ходе процесса восстановленное железо растворяет карбид хрома с образованием сложного карбида (Cr, Fe)₇C₃, в результате чего равновесие сдвигается в сторону восстановления оксида хрома, температура плавления сплава снижается и облегчается процесс плавки.

Восстановление руды начинается до плавления и заканчивается в горячих зонах печи, где хром восстанавливается из оксида хрома шлака.

В ходе восстановления углеродом содержание его в сплаве может возрасти и превышать требуемую норму. Для снижения количества углерода в сплаве проводят частичное обезуглероживание сплава по реакции



для чего подбирают руду с тугоплавкой пустой породой, чтобы создать над жидким сплавом так называемый рудный слой, богатый оксидом хрома. При выпуске сплава этот слой не выходит из печи, т.к. имеет очень большую вязкость.

Плавку ведут непрерывно. Шихта в смешанном виде поступает в печь из бункеров и распределяется равномерно по колошнику. При нормальной работе печи по всей поверхности колошника равномерно выделяется желтое пламя.

Плавка заканчивается выпуском сплава и шлака в ковш, в котором сплав оседает вниз, а шлак переливается через носок ковша в шлаковую чашу.

Состав некоторых выплавляемых марок феррохрома приведен в табл. 12.1.

Таблица 12.1

Состав феррохрома

Марка феррохрома	Содержание элемента, %	
	Хром	Углерод
ФХ 800	более 65	до 8,0
ФХ 650	более 65	до 6,5

Для производства и раскисления стали требуются сплавы феррохрома с более низким содержанием углерода (от 1,00 до 0,01 % С). Для производства таких сплавов применяют специальные способы, например смешивание хромоизвесткового расплава с жидким силикохромом. Сущность такого способа состоит в том, что в разных печах выплавляют:

- 1) рудно-известковый сплав, содержащий 28...32 % Cr_2O_3 , 40...45 % CaO , около 10 % Fe_2O_3 ;
- 2) силикохром, содержащий около 50 % Si, около 30 % Cr.

Рудно-известковый расплав вливают в ковш, куда затем с определенной скоростью вливают силикохром. Соотношение между количествами расплава и силикохрома выбирают такое, чтобы восстановить кремнием силикохрома весь хром и железо рудно-известкового расплава. Таким способом получают феррохром, содержащий от 0,01 до 0,50 % углерода.

12.6. Производство ферротитана

Основное количество ферротитана используют при производстве нержавеющей стали и при выплавке некоторых конструкционных сталей.

Ферротитан получают алюминотермическим способом, при котором выделяется большое количество тепла, достаточное для образования жидких металла и шлака. Поэтому пользуются внепечным методом получения ферротитана.

Исходным материалом является шихта, состоящая из:

1) ильменитового концентрата, содержащего 40...42 % TiO_2 и 50...55 % ($FeO + Fe_2O_3$), полученного методом магнитной сепарации титаномагнетитовой руды;

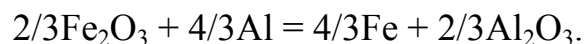
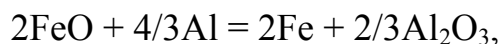
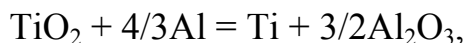
2) железной руды с высоким содержанием оксидов железа и малым содержанием кремнезема;

3) алюминия, используемого в качестве восстановителя и в виде порошка;

4) извести, содержащей не менее 90 % CaO .

Плавильный агрегат представляет собой оборудованную вентиляционной установкой плавильную камеру, в которую вкатывают тележку с поддоном. На поддон устанавливают чугунную разъемную шахту. На дно шахты насыпают часть шихты и зажигают ее запальной смесью, состоящей из магниевой стружки и селитры. Смесью воспламеняют электрической искрой. От тепла сгорающей запальной смеси начинается экзотермический процесс восстановления. В шахту равномерно при помощи лотка или шнека подается остальная часть шихты.

Восстановление титана и железа из их оксидов идет по реакциям



Если шихта хорошо измельчена и тщательно перемешана, то процесс протекает с большой скоростью. Образующийся шлак достаточно жидко-подвижен, и корольки восстановленного сплава проходят через слой шлака и собираются в блок на дне шахты.

Шлак внепечной плавки ферротитана очень тугоплавкий, т.к. содержит большое количество Al_2O_3 . По окончании плавки на поверхность шлака помещают термитную осадочную смесь из железной руды, алюминиевого порошка, ферросилиция и извести. Под действием тепла, выделяющегося при взаимодействии оксидов руды и восстановителей, шлак разжижается. Запутавшиеся в шлаке корольки ферротитана получают возможность осесть на дно.

После затвердевания блок шлака снимают, блок металла охлаждают, дробят на куски и упаковывают в железные емкости.

Выплавленный ферротитан содержит 23...30 % Ti, 6...8 % Al, 4...6 % Si, до 0,2 % C, до 4 % Cu. Медь, алюминий и кремний являются нежелательными, но неизбежными примесями.

13. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Аморфные металлы обладают высокой прочностью (у некоторых сплавов предел прочности на растяжение достигает 4000...5000 МПа и находится на уровне самых прочных современных сталей), твердостью, хорошей устойчивостью при циклическом изгибе, высоким электрическим сопротивлением, низким температурным коэффициентом электрического сопротивления, высокой магнитной проницаемостью, малой либо наоборот высокой коэрцитивной силой, малыми потерями при перемагничивании, специфической формой петли гистерезиса, высокой коррозионной устойчивостью, повышенной устойчивостью против радиации.

Основную массу аморфных сплавов выпускают сейчас в виде тонких лент (шириной до 100...150 мм и толщиной 20...40 мкм). Аморфную ленту используют для изготовления высокоэффективных магнитных экранов, трансформаторов, магнитных головок магнитофонов, магнитных сердечников, бритвенных лезвий и т.п.

Методы получения аморфных металлов и сплавов условно можно разбить на три группы:

1) охлаждение со сверхвысокими скоростями ($10^5 \dots 10^7$ К/с) расплавленного металла (закалка из жидкого состояния). К этой группе методов относятся выстреливание капли расплава на теплопроводящую подложку (холодильник), расплющивание капли между медными пластинами, литье струи металлического расплава на вращающийся холодильник (диск или барабан), прокатка струи расплава между валками, намораживание тонкого слоя расплава на кромке быстровращающегося в вертикальной плоскости диска из высокопроводящего материала и т.п. Такими способами получают ленту, порошки, волокна из металлических сплавов. Скорость охлаждения расплава в этих методах достигает 10^6 К/с и выше;

2) осаждение металлов из газовой (паровой) фазы на охлаждаемую подложку. К этой группе методов относятся термическое испарение, ионное распыление, плазменное напыление и т.п. Им присуща высокая скорость закалки, что позволяет формировать аморфное состояние также и для сплавов, не аморфизирующихся при закалке из расплава. Недостатками этих методов являются низкая производительность, сложность и дороговизна оборудования. Осаждением расплавов на холодную подложку

удалось получить в аморфном состоянии как ряд чистых полуметаллов (Ge, Si, Te, Bi, Sb, Ga, As), так и типичных металлов (Fe, Ni, Cr, Al, Pd, V, Zr, Hf, Re, Nb, Ta, W, Mo). Из металлов закалкой расплава удалось перевести в аморфное состояние пока только никель;

3) разрушение кристаллической структуры твердого тела за счет внешних воздействий. Здесь наибольший интерес представляет ионная имплантация, с помощью которой можно получить аморфные слои на готовых изделиях из некоторых металлов.

Имеются также методы химического и электролитического осаждения аморфных слоев или получение осадка аморфного металла.

На рис. 13.1 приведена схема установки конструкции ВНИИЛИТМАШ для получения аморфной ленты путем выдавливания струи металла на вращающийся медный водоохлаждаемый барабан.

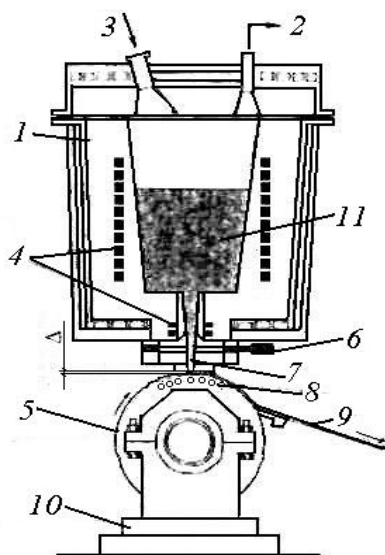


Рис. 13.1. Схема установки для получения аморфной металлической ленты конструкции ВНИИЛИТМАШ

Плавильная камера 1 герметична; после загрузки исходных материалов камеру вакуумируют через патрубок 2 и заполняют аргоном через патрубок 3. В переменном магнитном поле, создаваемом индуктором 4, шихта расплавляется. По достижении необходимой температуры расплав 11 под действием повышенного давления аргона выдавливается на вращающийся водоохлаждаемый валок 5. Предварительно открывают шиберный затвор 6. Расплав выдавливают через сопло 7. Зазор между соплом и валком – 0,2...0,3 мм. По каналам 8 подают воду для охлаждения валака. Образующаяся лента 9 имеет толщину 20...50 мкм при ширине до 300 мм. Валок смонтирован на станине 10.

13.1. Условия аморфизации расплава

Расплавленный металл в процессе охлаждения начинает кристаллизоваться лишь по достижении некоторого переохлаждения ΔT относительно равновесной температуры расплав – кристалл вследствие существования энергетического барьера, который системе необходимо преодолеть флуктуационным путем для образования способного к росту зародыша. Величина этого переохлаждения определяется работой образования зародыша критического размера, зависящего от термодинамических характеристик

материала, а также от таких факторов, как начальная вязкость расплава и скорость ее увеличения с понижением температуры, количество и каталитическая активность твердых частиц, инициирующих гетерогенное зародышеобразование, скорость охлаждения расплава.

Последний (кинетический) фактор приобретает определяющее значение для достижения больших и сверхбольших переохлаждений. Как уже отмечалось, в экспериментах с алюминием установлено, что при скоростях охлаждения до 500 К/с переохлаждение составляет лишь несколько градусов Кельвина; при скорости охлаждения $5 \cdot 10^3$ К/с $\Delta T = 80$ К, а при скорости охлаждения $5 \cdot 10^5$ К/с ΔT достигает 230 К. В принципе, при быстром охлаждении можно достичь значений переохлаждения до половины абсолютной температуры плавления. При таких переохлаждениях в силу большой вязкости и соответственно малой подвижности атомов зародышеобразование и рост кристаллов затруднены, и появляется возможность перехода металлов и сплавов в аморфное состояние. Это происходит при характерной для данного материала температуре, называемой температурой стеклования T_c когда динамическая вязкость достигает значений 10^{12} Па·с, причем в этом случае вязкость изменяется не скачком, как при кристаллизации, а достаточно плавно.

Таким образом, должна существовать некоторая минимальная скорость охлаждения, при которой в рассматриваемом объеме не образуется ни одного способного к росту зародыша. Эту скорость можно использовать в качестве критерия склонности данного материала к стеклованию. Однако это условие аморфизации является чрезмерно строгим. Более полезным и удобным на практике критерием является критическая скорость охлаждения, необходимая для предотвращения образования кристаллической фазы в доступном для обнаружения количестве (обычно эту долю условно принимают равной 10^{-6}).

Следует отметить, что типичные стекла (силикатные, боратные, органические) образуются в результате непрерывного нарастания вязкости охлаждаемого расплава. Характерными особенностями их формирования считают наличие переходной области вязкости материала от 10^{12} до $10^{13,5}$ Па·с, отделяющей высоковязкую жидкость от стекла, и возможность перехода расплава в стекло при охлаждении и стекла в расплав при нагревании, минуя стадию кристаллизации.

Аморфная металлическая фаза при $T < T_c$ не равновесна, она склонна к кристаллизации в твердом состоянии. Кристаллизация происходит при нагреве аморфных сплавов с обычно реализуемыми скоростями до 10 К/с в узком интервале температур. Температуру начала кристаллизации при максимальной скорости процесса называют температурой кристаллизации $T_{кр}$.

На примере аморфного сплава $Pd_{84}Si_{16}$ (цифры у химических элементов отражают состав сплава в атомных процентах) показано, что при

скоростях нагрева, близких к скоростям закалки, можно реализовать переход аморфных металлов в расплав без кристаллизации. Вязкость аморфного сплава при размягчении при $T = 588 \pm 3$ К, рассчитанная по скорости удлинения, как и для типичных стекол, составила примерно 10^{12} Па·с. Для этого сплава $T_c = 635$ К, $T_{кр} = 640$ К. Для сплава $(Fe_{1-x}Ni_x)_{75}P_{16}B_6Al_3$ $T_c = 688 \dots 712$ К, а $T_{кр} = 710 \dots 720$ К.

В ряде случаев можно использовать контролируемый переход из аморфного состояния в кристаллическое для получения необходимых свойств материала. Приготовленные двухфазные (аморфная фаза плюс кристаллическая) или микрокристаллические (одна или несколько кристаллических фаз с очень малым размером зерна) материалы могут иметь уникальные свойства: высокую износостойкость, повышенные прочность, жаростойкость и т.д. Микрокристаллические материалы можно получать, используя те же методы закалки из жидкого состояния.

13.2. Составы аморфизирующихся металлических сплавов

Аморфные металлические сплавы при закалке из жидкого состояния получают в системах с диаграммами состояния эвтектического типа, а именно, характеризующихся глубокой эвтектической точкой и наличием сложных интерметаллических фаз. Можно выделить две большие группы сплавов, склонных к аморфизации. К первой группе относятся системы металл – металлоид и металл – полупроводник, ко второй – системы металл – металл.

Первая группа сплавов строится на основе металлов (Fe, Ni, Co, Pd, Mn, Au) и металлоидных или полупроводниковых элементов (B, C, P, Ge, Si), атомное содержание которых находится обычно в пределах 15...25 %. Фазовыми составляющими эвтектики являются чистый металл (твердый раствор на его основе) и интерметаллические соединения типа Fe_2B , Fe_2P , Ni_2B , Ni_3B , Pd_2Si , плавящиеся конгруэнтно или инконгруэнтно. Добавление третьего элемента способствует более легкой аморфизации. В процессе кристаллизации аморфного сплава обычно сначала выделяются метастабильные фазы, например Fe_3B . Примерами аморфных сплавов первой группы являются сплавы $Fe_{86}B_{14}$, $Fe_{80}B_{20}$, $Fe_{25}Ni_{55}Si_{10}B_{10}$, $Fe_{50}Ni_{30}P_{14}B_6$, $Ni_{80}P_{20}$, $Pd_{80}Si_{20}$ и др.

Вторую группу аморфизирующихся сплавов составляют двухкомпонентные системы:

- 1) системы простых металлов (Mg – Zn, Ca – Mg, Ca – Al и др.);
- 2) системы простых металлов с переходными элементами (Ti – Be, Zr – Be и др.);
- 3) системы простых металлов с редкоземельными элементами (Al – La, Ga – La и др.);

4) системы переходных металлов с редкоземельными элементами (Gd – Co, Tb – Fe).

Характерно, что аморфные состояния во второй группе могут быть образованы в широкой области концентраций обоих компонентов. Фазовыми составляющими эвтектики здесь являются, как правило, чистые компоненты и интерметаллические соединения со сложными кристаллическими ячейками. Примерами аморфных сплавов второй группы являются сплавы $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$, $\text{Nb}_{55}\text{Ir}_{45}$, $\text{Ta}_{40}\text{Ni}_{60}$, $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$, $\text{Ca}_{65}\text{Zn}_{35}$, $\text{Ti}_{60}\text{Ni}_{40}$ и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание современных технологий для производства качественных сталей требует знаний в области теории металлургических процессов, основой которой является фундаментальная дисциплина – физическая химия.

Физико-химические процессы при плавке и внепечной обработке чугуна, стали (окисление примесей, раскисление и модифицирование стали, дегазация, десульфурация и дефосфорация чугуна и стали) определяют качество получаемого металла. Для управления этими процессами и создания новых, более эффективных технологий получения сплавов необходимо изучать имеющийся опыт, а также основные законы феноменологической термодинамики, несмотря на то что они дают приближенное качественное представление о завершенности процессов, эффективности использования раскислителей, времени продувки инертными газами и т.п. Все реальные процессы не достигают состояния равновесия, что требует повышенного расхода окислителей, раскислителей, шлака, но это же и позволяет получать повышенные физико-механические свойства при модифицировании сталей.

Данное пособие составлено на основе работ отечественных ученых, не претендует на исключительность, лишь в сжатой форме предлагает материалы, которые должен обязательно усвоить квалифицированный специалист с высшим образованием.

Литература по основным разделам для углубленного изучения приведена в библиографическом списке. Предполагается, что периодические издания также постоянно изучаются (журналы, рефераты, патенты и др.)

В целом пособие предназначено для изучения студентами соответствующих курсов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кудрин, В. А. Теория и технология производства стали : учеб. для вузов / В. А. Кудрин. – М. : Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 528 с.
2. Еланский, Г. Н. Основы производства и обработки металлов : учеб. / Г. Н. Еланский, Б. В. Линчевский, А. Л. Кальменев. – М. : МГВМИ, 2005. – 416 с.
3. Кудрин, В. А. Metallургия стали : учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / В. А. Кудрин. – М. : Metallургия, 1989. – 560 с.
4. Борнацкий, И. И. Производство стали / И. И. Борнацкий, В. Ф. Михневич, С. А. Яргин. – М. : Metallургия, 1991. – 400 с.
5. Жуховицкий, А. А. Физико-химические основы металлургических процессов / А. А. Жуховицкий, Д. К. Белашенко, Б. С. Бокштейн [и др.]. – М. : Metallургия, 1973. – 392 с.
6. Рыжонков, Д. И. Теория металлургических процессов : учеб. для вузов / Д. И. Рыжонков, П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев [и др.]. – М. : Metallургия, 1989. – 392 с.
7. Юсфин, Ю. С. Metallургия железа : учеб. для вузов / Ю. С. Юсфин, Н. Ф. Пашков. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
8. Калмыков, В. А. Электрометallургия стали : учеб. пособие / В. А. Калмыков, В. П. Карасев. – СПб. : Изд-во СПбГТУ, 1999. – 292 с.
9. Салганик, В. М. Тонкослябовые литейно-прокатные агрегаты для производства стальных полос : учеб. пособие / В. М. Салганик, И. Г. Гун, А. С. Карандаев [и др.]. – М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. – 506 с.
10. Еланский, Г. Н. Разливка и кристаллизация стали : учеб. пособие для вузов / Г. Н. Еланский. – М. : МГВМИ, 2010. – 192 с.
11. Ковалевич, Е. В. Экологически безопасная технология получения чугуна с шаровидным графитом / Е. В. Ковалевич // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре гос. техн. ун-та. Науки о природе и технике. – 2010. – № I-1(1). – С 82-85.
12. Севастьянов, Т. М. Об одном способе расчета границы фронта кристаллизации в расплаве стали / Т. М. Севастьянов // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре гос. техн. ун-та. Науки о природе и технике. – 2011. – № II-1(6). – С 76-80.

Учебное издание

Соболев Борис Михайлович
Куриный Владислав Викторович
Марьин Сергей Борисович

**ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ
(получение железа, чугуна и стали)**

Учебное пособие

Научный редактор – доктор технических наук,
профессор А. И. Евстигнеев

Редактор Е. В. Назаренко

Подписано в печать 10.09.2014.

Формат 60 × 84 1/16. Бумага 60 г/м². Ризограф EZ570e.
Усл. печ. л. 9,99. Уч.-изд. л. 9,82. Тираж 75 экз. Заказ 26411.

Редакционно-издательский отдел
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего профессионального образования
«Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»
681013, Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27.

Полиграфическая лаборатория
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего профессионального образования
«Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»
681013, Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27.