

Міністерство освіти і науки України
Запорізький національний університет
Факультет металургії
Кафедра металургії

Кваліфікаційна робота магістра

на тему:

Удосконалення технологій виробництва
сталі в агрегаті Т К Р

Виконав: студент 2 курсу

Кириченко Р.О.
(ПІБ)

спеціальності

136 Металургія
(шифр і назва)

освітньо-професійної програми

Металургія чорних металів
(шифр і назва)

Керівник Масалюк Ю.В.

(прізвище та ініціали)

Запорізький національний університет
Інженерний інститут

Факультет Металургії
Кафедра Металургії
Рівень вищої освіти другий магістерський
Спеціальність 136 - металургія (шифр і назва)
Спеціалізація _____ (шифр і назва)

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ МАГІСТРА

Гурменко Роману Святославовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема кваліфікаційної роботи магістра
Технології виробництва сталі в агрегаті ТКР

керівник кваліфікаційної роботи магістра Мосейко Ю.В.,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом закладу вищої освіти від "___" _____ 20__ р. № _____

2. Строк подання здобувачем кваліфікаційної роботи магістра 10.01.2020

3. Вихідні дані кваліфікаційної роботи магістра Алеарські відомості
Корпуса технології лігатурою та інші інформативні
джерела

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно
зробити) Технології виробництва металургічних сталей
Периодичний аналіз зневульцювання металургічних сталей
розмірів технології виробництва сталі в
агрегаті ТКР. Висновки.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
Експертний лист, конвертні способи виводу
металургічних сталей, низьковуглецеві марки металургічних сталей
технології ТКР. Периодичний аналіз зневульцювання
сталей в агрегаті ТКР

6. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи магістра

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата
		завдання прийняв
Частина 1	Мосейко Ю.В.	11.09.2019
Загальний опис		11.09.2019
Частина 2	Мосейко Ю.В.	11.09.2019
Висновки		11.09.2019
Частина 3	Мосейко Ю.В.	11.09.2019
Рекомендації		11.09.2019

7. Дата видачі завдання 11.09.2019

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів кваліфікаційної роботи магістра	Строк виконання етапів кваліфікаційної роботи магістра	Примітка
1	Складання фінальні роздат.	11.09.19-14.09.19	
2	Виконання загальної частини	15.09.19-20.09.19	
3	Виконання експериментів	21.09.19-26.09.19	
4	Виконання спец. частини	27.09.19-1.10.19	
5	Написання висновків	2.10.19-30.10.19	
6	Перегляд джерел	1.11.19-22.11.19	
7	Графічна частинка	23.11.19-2.12.19	
8	Захист магістерської роботи	15.01.20	

Здобувач вищої освіти

(підпис)

Кириленко Р.О.

(прізвище, ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи магістра

(підпис)

(прізвище, ініціали)

Норшова Ірина Іванівна

С.С. Бондар

АНОТАЦІЯ

Кириченко Р.О. Удосконалення технології виробництва сталі в агрегаті ГKR.

Кваліфікаційна робота на здобуття ступеня вищої освіти магістра зі спеціальності 136 – Металургія, науковий керівник Ю.В. Мосейко. Запорізький національний університет, факультет металургії, кафедра металургії, 2020.

В роботі розглянуто теоретичні основи виплавки корозійностійких сталей в агрегатах газокисневого рафінування. Визначено вплив різних факторів, таких як відношення аргону і кисню під час продувки металу, парціального тиску оксиду вуглецю та температури на хід зневуглецювання розплаву. Виконано термодинамічний аналіз процесів окислення вуглецю та хрому. Проаналізовано можливості покращення технології виплавки сталі в агрегаті газокисневого рафінування.

Ключові слова: НЕІРЖАВІЮЧА СТАЛЬ, ГАЗОКИСНЕВЕ РАФІНУВАННЯ, ЗНЕВУГЛЕЦЮВАННЯ, ДОННА ПРОДУВКА, АРГОН, КИСЕНЬ, ХРОМ, ДУПЛЕКС-ПРОЦЕС

ABSTRACT

Kyrychenko R.O. The improvement of the technology of steel production in the gas oxygen refiner.

Qualifying work for Master's higher education degree on specialty 136 Metallurgy, supervisor Yu.V. Moseiko. Zaporizhzhia National University, Engineering Institute, Faculty of Metallurgy, Department of Metallurgy, 2020.

The theoretical basis of smelting stainless steels in gas oxygen refiners is considered. Influence of different factors such as argon to oxygen ratio at blowing metal, partial pressure of carbon oxide, and temperature on decarburization process is determined. The thermodynamic analysis of carbon and chromium oxidation processes is carried out. Possibilities to improve the technology of smelting steel in gas oxygen refiner are analyzed.

Keywords: STAINLESS STEEL, GAS OXYGEN REFINING, DECARBURIZATION, BOTTOM BLOWING, ARGON, OXYGEN, CHROMIUM, DUPLEX PROCESS

ЗМІСТ

Скорочення та умовні позначення	6
Вступ	7
1 Технології виробництва нержавіючих сталей	9
1.1 Типи нержавіючих сталей	9
1.2 Виробництво нержавіючої сталі в конвертерах з комбінованим дуттям	10
1.3 Технологія AOD	20
1.4 Технологія ГКР	28
1.5 Висновки	34
2 Термодинамічний аналіз зневуглецювання високолегованих розплавів під час продувки киснем і газокисневими сумішами	36
2.1 Фізико-хімічні закономірності рафінування залізо-хромистих розплавів киснем та газокисневими сумішами	36
2.2 Механізм зневуглецювання розплаву	39
2.3 Вплив шлаку на параметри процесу	46
2.4 Висновки	48
3 Технологія виробництва сталі в агрегаті ГКР	50
3.1 Виплавка напівпродукту для агрегату ГКР	50
3.2 Технологія виплавки сталі в конвертері ГКР	51
3.3 Використання азоту	55
3.4 Технологія продувки металу	61
3.5 Шлаковий режим	63
3.6 Методи контролю вмісту вуглецю	64
3.7 Висновки	66
Висновки	68
Перелік джерел посилання	70

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

ГКР – газокисневе рафінування

AOD – argon-oxygen decarburization

АКР – аргоно-кисневе рафінування

ДСП – дугова сталеплавильна піч

a_i – активність елемента i

p – парціальний тиск

ВСТУП

Широке використання нержавіючих сталей в різних галузях промисловості обумовлює зростання вимог до їхньої якості і, як наслідок, розвиток технології їхнього виробництва. Традиційна технологія виплавки таких сталей монопроцесом в дугових печах більше не відповідає сучасним вимогам до техніко-економічних параметрів виробництва.

Велике поширення в світі отримали конвертерні способи виробництва сталі з продувкою металу інертними газами.

Одним з перспективних способів виробництва нержавіючих сталей високої якості є технологія газокисневого рафінування, розроблена в Україні. Технологія пропонується як більш економічна альтернатива поширеному в світі способу AOD і дозволяє виробляти нержавіючі сталі широкого сортаменту з якістю, що відповідає світовим стандартам.

Розвиток технології ГКР має бути пов'язаний з науковими дослідженнями процесів взаємодії дугтя з розплавом для оперативного прогнозування основних технологічних параметрів в пресі плавки. Для цього важливо проаналізувати термодинаміку процесу з метою визначення умов, що забезпечать задану якість металу при мінімальних витратах матеріальних та енергетичних ресурсів.

Таким чином, об'єктом даної роботи є нержавіюча сталь з низьким вмістом вуглецю, що виробляється в агрегаті газокисневого рафінування.

Предмет дослідження – вдосконалення технології виплавки сталі для мінімізації вигару хрому при досягненні низького вмісту вуглецю

Методика роботи – теоретичний аналіз літературних даних з результатів дослідно-промислових плавок сталі в агрегаті ГКР, а також термодинамічний аналіз реакцій з застосуванням відомих фізико-хімічних закономірностей.

Основні висновки та результати магістерської роботи доповідалися та обговорювалися на: XXIV науково-технічній конференції студентів,

магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів «Металургія як основа сучасної промисловості» (26-29 листопада 2019 р.), м. Запоріжжя.

Основні результати роботи знайшли відображення у публікації у збірнику наукових праць магістрантів кафедри металургії 2019 р..

Кваліфікаційна робота магістра складається зі вступу, 3 розділів, загальних висновків, переліку джерел посилання. Загальний обсяг роботи становить 74 сторінки, з них 64 сторінки основного тексту, 2 таблиць, 21 рисунка, 35 джерел посилання.

Перелік опублікованих праць:

1. Кириченко Р.О., Мосейко Ю.В. Перспективи впровадження технології газокисневого рафінування в умовах ПАТ «ЗАПОРІЖСТАЛЬ». Матеріали ХХІІІ науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів «Металургія як основа сучасної промисловості». Том І. Запоріжжя: П ЗНУ. 2019. С. 36.

2. Кириченко Р.О., Мосейко Ю.В. Фізико-хімічні процеси газокисневого рафінування сталі. *Збірник наукових праць магістрантів кафедри металургії*. Випуск 1(15). Запоріжжя : П ЗНУ, 2019. С. 42-47.

1 ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА НЕРЖАВІЮЧОЇ СТАЛІ

1.1 Типи нержавіючих сталей

До нержавіючим сталям відносять сталі, що містять не менше 12 % хрому, а також інші елементи, що забезпечують разом з хромом необхідну стійкість проти корозії [1]. Хімічна агресивність середовища, в якій працюють вироби з нержавіючих сталей, визначає склад сталі, необхідний для отримання необхідної стійкості. Вуглець, що входить до складу нержавіючої сталі, знижує її стійкість проти міжкристалітної корозії. Встановлено, що розвиток такої корозії викликане процесами, що протікають на межі зерен металу при утворенні карбідів хрому. Передбачається, що при цьому межі зерен металу збагачуються хромом, внаслідок чого можлива їх корозія. Також причиною міжкристалітної корозії є напруги, що виникають при виділенні карбідів хрому по межах зерен, або безпосереднє розчинення карбідів хрому.

Для зменшення схильності нержавіючої сталі до міжкристалітної корозії в неї вводять титан і ніобій, що мають більшу спорідненість до вуглецю ніж хром. Титан і ніобій пов'язують вуглець і запобігають утворенню карбідів хрому по межах зерен. Але добавки титану і ніобію дещо погіршують механічні властивості сталей. Радикальним засобом усунення схильності нержавіючої сталі до міжкристалітної корозії є виробництво металу з особливо низьким вмістом вуглецю (не більше 0,03%), що практично виключає можливість утворення карбідів хрому по межах зерен.

За характером структури нержавіючі сталі поділяються на класи:

- сталі феритного класу (08X13, 12X17, 15X25T, 15X28 та ін.);
- сталі феритно-мартенситного класу (10X13, 14X17H2 та ін.);
- сталі аустенітного класу хромонікелеві (08X18H10T, 12X18H10T, 20X23H18 и др.), хромонікельмарганцеві (10X14Г14H3 та ін.), хромомарганцеві (03X14АГ20 та ін.);

– сталі аустенітно-феритного класу із зниженим вмістом нікелю (08X22H6T, 12X22H5T та ін.).

Випереджаюче зростання виробництва корозійностійких сталей в світі при дефіциті легуючих компонентів (хрому, нікелю та ін.) призвело до створення нових економнолегованих сталей мартенситного, феритного і аустенітного класів, в тому числі низьковуглецевих з вмістом вуглецю менше 0,03%, а в ряді випадків і менше 0,01%. Особливий упор у виробництві корозійностійких сталей світова практика робить на заміну нікелю іншими аустеніт-утворюючими елементами (азотом). Азот як аустеніт-утворюючий елемент в 20 разів сильніше нікелю, тому для отримання сталі з 18 % Cr для повної заміни 9% Ni потрібно $9/20 \approx 0,45$ % N. Однак повна заміна нікелю неможлива через виділення надлишкового азоту з утворенням пухирів. Практикою встановлено, що максимально можливе при атмосферних умовах (без надлишкового тиску) кількість введенного азоту становить 0,25 %. Заміна частини нікелю азотом дозволяє скоротити витрату нікелю на 3,5-4,0 %. Використання азоту як аустенітообразуючого елемента не тільки економічно вигідно, але і екологічно доцільно [2].

1.2 Виробництво нержавіючої сталі в конвертерах з комбінованим дуттям

До 70-80-х років ХХ століття більшість підприємств виплавляли корозійностійку сталь методом переплаву легованих відходів в дугових печах з використанням безвуглецевого та низьковуглецевого ферохрому. При цьому вміст вуглецю в сталі був на рівні 0,06-0,12 %. Дослідженнями було показано, що корозійна стійкість сталі суттєво зростає при зниженні вмісту вуглецю до 0,03 %. Але виробляти таку сталь стало можливим лише з розвитком процесів вакуум-кисневого та аргон-кисневого рафінування.

Конвертерний процес в агрегатах з комбінованою продувкою різко розширяє їхні рафінувальні можливості, в тому числі і відносно процесів, для

яких потрібні відновна або нейтральна атмосфери. Завдяки цьому вже сьогодні проводиться переорієнтація помітної частини електропідного асортименту на виплавку в конвертерах. В першу чергу це електротехнічні сталі, сталі для глибокої витяжки і високохромисті корозійностійкі та жароміцні сорти. В останньому випадку, крім забезпечення високої якості металу, досягається значний економічний ефект за рахунок використання найбільш дешевих шихтових матеріалів і вуглецевих феросплавів.

На даний час у світовій практиці виробництва сталі поширення набули конвертерні процеси з верхньою продувкою ванни киснем і з донним перемішуванням розплаву неактивними (нейтральними, інертними і іншими) газами. Існує безліч варіантів технології (рис. 1.1), що відрізняються способами ведення дуттєвого і шлакового режимів плавки, конструкціями верхніх дуттєвих пристроїв і донних продувних елементів [3]:

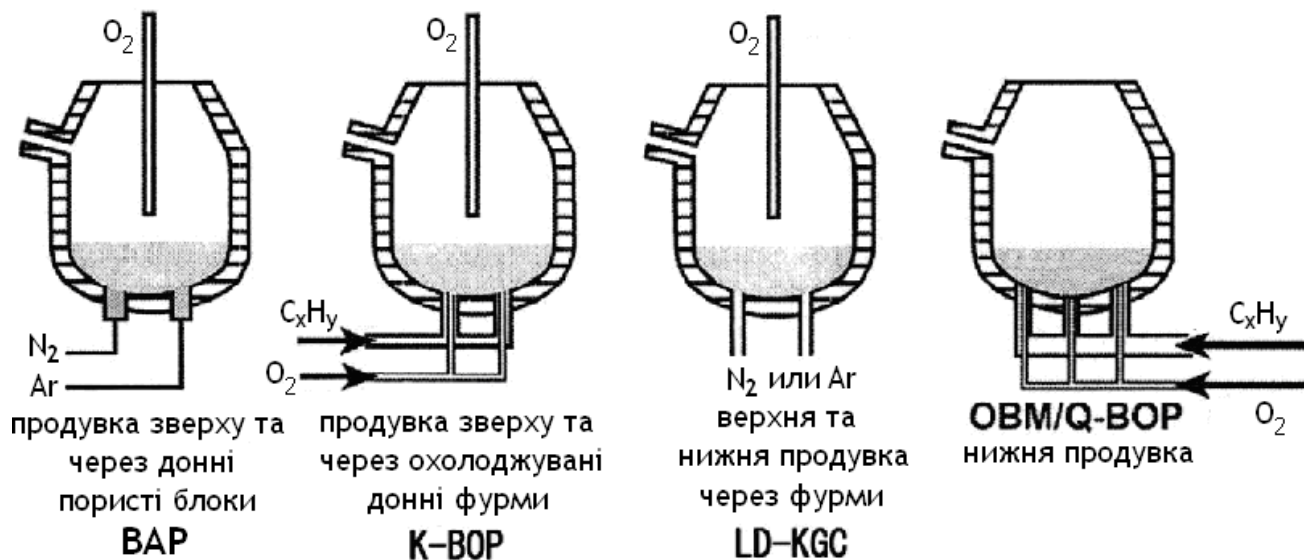


Рисунок 1.1 – Приклади технологій комбінованого конвертерного процесу

- BAP (Bottom Argon Process) – комбінований конвертерний процес для продувки ванни киснем зверху і нейтральним газом і повітрям через пористі цеглини в днищі конвертера;

- LBE (або LEB) (Lance Bubbling Equilibrium) – комбінований процес

виробництва сталі, що полягає в подачі нейтрального або інертного газу через днище конвертера з одночасною продувкою киснем через верхню одно- або двоярусну (з метою допалювання CO) фурму; передбачає подачу невеликих [до $0,25 \text{ м}^3/(\text{хв}\cdot\text{т})$] кількостей азоту або аргону, які подають через пористі блоки (вставки) в днище конвертера за кілька хвилин до закінчення продувки киснем зверху і продовжують подавати протягом декількох хвилин після її закінчення; спосіб виявився найбільш простим і ефективним, отримавши найбільше поширення в світі;

– KG-LI (Kawasaki Gas-Lime Injection) – комбінований процес продувки ванни зверху порошкоподібним вапном в струмені кисню і аргонном або азотом через днище конвертера;

– LD-AB (LD-Argon Bottom) — комбінований конвертерний процес з вдуванням кисню зверху і аргону знизу;

- LD-CB (LD-Combination Blow) – комбінований процес виплавки сталі з продувкою киснем зверху і азотом, аргонном або CO_2 через днище конвертера;

- LD-KG (LD-Kawasaki Gas) – комбінований процес для продувки плавки киснем зверху і нейтральними газами через днище конвертера;

- LD-OB (LD-Oxygen Bottom) – комбінований процес вдування кисню зверху з одночасним поданням через донні фурми типу "труба в трубі" кисню і/або аргону, азоту, повітря і вуглеводнів;

- LD-OTB (LD-Oxygen Top Bottom) – комбінований конвертерний процес отримання сталі з передільного рідкого чавуну з одночасною продувкою технічним киснем зверху і газами (Ar , N_2 , CO_2) через донні фурми у вигляді труб в днищі агрегату;

- LDS (LD Stir) – комбінований процес з продувкою ванни киснем знизу і зверху з одночасною донною подачею азоту або аргону;

- NK-CB (Nippon Kokan-Combined Blowing) – конвертерний процес з комбінованою продувкою киснем зверху і сумішшю газів (N_2 , Ar , CO_2) знизу через вставлені в днище фурми, що складаються з щільних (непористих)

вогнетривів з безліччю внутрішніх капілярів, розташованих паралельно осі донної фурми;

- STB (Sumitomo Top Bottom) – комбіноване продування киснем через верхню фурму (у тому числі для допалювання CO) і фурми типу "труба в трубі" в днищі (по внутрішній трубі подається O₂, по зовнішній або CO₂, або N₂, або Ar) з використанням кускового вапна;

- TBM (Thyssen Blas Metallurgie) – комбінований процес для продувки плавки киснем зверху і азотом або аргоном через трубки в днище конвертера;

- KCB-S (Krupp Combined Blowing-Stainless) – комбінований варіант AOD-процесу для виробництва нержавіючих сталей; зневуглицювання розплаву відбувається за рахунок верхньої подачі кисню і продувки ванни сумішшю аргону і кисню через фурми, розташовані у днища в стінці, протилежній зливному носка конвертера (по центральній трубі фурм подають суміш кисню з аргоном, в зазор між трубами подають аргон або азот для охолодження фурми); в процесі продувки склад суміші змінюють, зменшуючи в ній вміст кисню і збільшуючи частку аргону; відомий так само під назвою LD-AOD (LD-Argon Oxygen Decarburization);

- LD-KGC (LD-Kawasaki Gas Compression) – комбінований конвертерний процес з компримуванням донного дуття, розроблений компанією Kawasaki Steel Corp .;

- LD-KGS (LD-Kawasaki Gas Stirring) – комбінований конвертерний процес верхньої продувки киснем з великим числом маленьких фурм, розташованих в днищі для вдування Ar, N₂, CO, і з використанням кускового вапна;

- STB-P (Sumitomo Top Bottom-Powder) – комбінований процес, аналогічний процесу STB, але з вдуванням порошкоподібної суміші вапна і плавикового шпату через верхню фурму з метою прискорення дефосфорації.

Видно, що процеси комбінованої продувки отримали дуже велике поширення. Це пов'язано з їхньою здатністю підвищувати цілий ряд якісних і технологічних показників конвертерного переділу (в порівнянні з класичним

процесом) в результаті додаткового перемішування розплаву інертними (аргон), нейтральними (азот) і / або іншими (відновними (CO) або слабоокисними (CO₂)) газами або їхніми сумішами через донні дуттьові пристрою.

У порівнянні з класичним процесом верхньої продувки застосування комбінованої продувки ванни киснем зверху нейтральними, інертними і іншими неактивними газами через днище дозволило поліпшити процес за рахунок:

- наближення системи метал-шлак до рівноваги за рахунок додаткового перемішування розплаву по ходу його кисневої продувки через донні дуттьові пристрої;

- появи можливості гнучкого управління процесом продувки шляхом зміни витрати газу в залежності від висоти верхньої кисневої фурми і витрати кисню на продувку;

- поліпшення утворення шлаку і скорочення тривалості продувки;

- глибоке зневуглецювання розплаву без підвищення окислення ванни в кінці продувки;

- більш спокійний хід продувки, відсутність викидів, навіть під час продування з більш високим положенням верхньої фурми, за рахунок зниження рівня шлакометалевого розплаву у ванні;

- зменшення вмісту в готовій сталі сірки і фосфору за рахунок поліпшення умов десульфурації та дефосфорації розплаву під час його продувки;

- істотного зниження вмісту кисню в сталі, що виплавляється;

- підвищення залишкового вмісту марганцю в готовому металі;

- зниження витрати вапна, доломіту, алюмінію, феросплавів, кисню;

- збільшення стійкості футеровки за рахунок більш спокійного характеру протікання процесу і низькою окислення ванни;

- підвищення виходу рідкої сталі;

- зниження вмісту вуглецю в сталі до 0,010% і менше (мінімальний

вміст вуглецю в сталі досягнуто на рівні 0,007%).

- здійснення виплавки стали більш широкого сортаменту і з більш високою якістю та ін.

Однак у цих процесів є недолік – недостатньо висока стійкість донних дугтевих пристроїв, яка в цілому лімітує стійкість днищ конвертера і негативно позначається на продуктивності агрегатів.

Вогнетривкі фурменні блоки в днищі служать в досить жорстких умовах, пов'язаних з наявністю як вертикального (осьового) перепаду температур, характерного для всіх теплових агрегатів, так і температурного перепаду радіального (бокового), викликаного охолоджуючим дією струменів подається нейтрального (інертного) газу. Це є основною причиною пошарового сколювання вогнетривів фурмених блоків і передчасного виходу дугтевих пристроїв з ладу. Для зниження руйнування футеровки поблизу сопел, пов'язаного з великими термічними напруженнями в горизонтальній площині днища, рекомендується зменшити ступінь Передув плавок, скоротити проміжок часу між плавками, а також час міжплавочного простою конвертера.

В даний час застосовують такі види продувних пристроїв для подачі через днище нейтральних та інших неактивних газів:

- пористий вогнетривкий блок, в тому числі і з спрямованої пористістю (процеси VAP, LBE);
- багатоканальний вогнетривкий блок з числом каналів від 4 до 16 (і більше) діаметром 1,5-2 мм (процеси LD-CB, LD-KGS, NK-CB);
- одноканальний вогнетривкий блок з просвердленим в ньому по центру отвором діаметром 1-5 мм (процеси LD-KG, LD-KGC, KG-LI);
- одноканальний вогнетривкий блок з вставленою по центру сталеву трубку з внутрішнім діаметром 4-8 мм і товщиною стінок 2-3 мм (процеси LD-AB, TBM);
- вогнетривкий блок з каналами типу "труба в трубі" з зовнішнім діаметром внутрішньої труби 4-8 мм, товщиною стінок труб 2-3 мм (процеси

LD-OB, KCB-S, STB, STB-P, LDS);

- вогнетривкий блок з кільцевих каналом типу "труба в трубі" з заглушеною центральною трубою, заглушка якого виконується з глинозему або периклазовуглецевого (80% MgO+20% C) матеріалу, при цьому розмір кільцевої щілини становить 1-4 мм (процес LD-OTB).

Причини передчасного виходу з ладу донних дуттєвих пристроїв наступні:

- закупорювання (заростання) газових каналів при затікання в них металевого розплаву;

- ерозія вогнетривів фурмених блоків під впливом "зворотних ударів" донних газових потоків про днище конвертера;

- утворення на поверхні фурмених блоків, в основному навколо гирла продувних каналів металевих настилів (наростів з затверділого розплаву);

- руйнування вогнетривких блоків під дією виникаючих в них термічних напруг;

- інші фізико-хімічні причини руйнування, характерні для роботи донних вогнетривких матеріалів в умовах сталеплавильного переділу.

У світі постійно ведуться роботи по усуненню зазначених причин виходу з ладу донних дуттєвих пристроїв з метою підвищення їх стійкості.

Одноканальні фурмені блоки і фурми типу "труба в трубі" вимагають більшої витрати газу в порівнянні з багатоканальними і пористими конструкціями вогнетривких блоків. Останні можуть на якийсь час вимикатися з продувочного процесу цілком. Термін служби пористих продувних елементів залежить від інтенсивності перемішування ванни і зазвичай є порівняним зі стійкістю футеровки конвертера. З метою досягнення високої стійкості всі сучасні донні фурмені блоки намагаються виготовляти з периклазовуглецевих вогнетривів з вмістом вуглецю 20-25%.

Ліквідація "зворотних ударів" була досягнута при використанні фурм типу "труба в трубі" з заглушеною центральною трубою. Установлено, що частота "зворотних ударів" залежить від різниці тисків в двох каналах фурм

типу "труба в трубі", причому зі збільшенням цієї величини вона зменшується.

До шляхів покращення роботи донних дуттєвих пристроїв відносяться попередній підігрів донного дуття, що призводить до значної пасивації процесу утворення настилу металу на торцях донних блоків, а також "підварка" днищ шлаковим гарнісажем. Так, стійкість пористих донних фурм в днищі 160-т конвертера Челябінського металургійного комбінату перевищила 900 плавок [4].

В роботі [5] приводиться інформація по роботі конвертерів K-OBM-S з виробництва корозійностійкої сталі на заводі компанії Taishan Iron & Steel Co (Китай). Технологічний ланцюг при цьому наступний: доменна піч – дві ДСП і одна ІП (для виплавки сталей аустенітного класу) – дефосфорація – конвертери. Сортамент – корозійностійкі сталі феритного, аустенітного і аустенітно-мартенситного класів.

Відзначається, що на інших заводах, що виплавляють корозійностійкі сталі, використовують процес AOD: в ДСП виплавляють середньовуглецеву сталь з вмістом 1,2-1,8 % С і заливають її в AOD -конвертер при температурі 1550-1600 °С. На обговорюваному заводі використовують чавун з високим вмістом вуглецю; температура металу після заливання в конвертер 1390-1460 °С (низька); 100%-ве внесення легуючих добавок (високовуглецевий ферохром) в конвертери при виплавки феритних сталей, що призводить до різкого підвищення вмісту вуглецю. Обмежена можливість поставок якісного брухту за прийнятними цінами.

Технічні характеристики нових конвертерів: маса плавки – 70 т, число фурм – 5, діаметр фурм – 16 мм, верхнє сопло для вдування кисню і інертного газу (при н.у.) – максимум 160 м³/хв., кількість верхніх бункерів – 10, випуск плавок – льотка і устя конвертера; донна продувка (зі змінними днищами).

При виплавці феритних сталей попередньо виплавлена сталь на першій стадії процесу підлягає 100%-й дефосфорації.

Основні конструкційні особливості конвертера (рис. 1.1): верхнє сопло з контролем позиціонування, що забезпечує високу швидкість зневуглецювання і допалювання СО для кращого енергозбереження; єдиний комбінований лінійний контроль витрати і тиску інертного газу для гарантії оптимального охолодження і високої стійкості фурм; висока інтенсивність продувки для збільшення продуктивності і велика кількість твердих добавок; вдосконалена система управління (рівень 2) для попереднього розрахунку параметрів плавки та їхнього контролю в режимі реального часу, що дозволяє повністю автоматизувати процес плавки в конвертері і здійснити комп'ютерний контроль всіх параметрів процесу. Попередній нагрів і підігрів виконують через донні фурми (CH_4 і O_2).

Весь процес плавки в конвертері (після заливання металу, гомогенізації попередньо розплавленої сталі) проходить з декількома стадіями зневуглецювання, за якими слідує відновний період та одночасна десульфуріяція. Параметри кожної стадії зневуглецювання визначають в залежності від вмісту вуглецю і температури ванни рідкого металу. На перших трьох стадіях зневуглецювання метою є:

- 1) збільшення з максимально можливою швидкістю температури ванни приблизно до $1680\text{ }^\circ\text{C}$ (звичайно досягається в ході першої стадії зневуглецювання) для високої швидкості та ефективності зневуглецювання при зниженому окисленні хрому;

- 2) внесення основної частини вапняку, доломіту, всіх високовуглецевих феросплавів, а також при необхідності брукхту, нікелю.

На даних етапах зневуглецювання використовують поєднання верхньої продувки через сопла і донної продувки через фурми. Після третьої стадії зневуглецювання звичайно проводять коротку очистку за допомогою комбінованої продувки для зменшення утворення настилів в горловині конвертера. Після цього вміст вуглецю в сталі доводять до 0,2-0,4%, в залежності від марки сталі.

При одночасному продуванні зверху й знизу загальна інтенсивність

подачі кисню може досягати $190 \text{ м}^3/\text{хв}$ (при н.у.).

Перевагами комбінованої продувки є: швидке зростання температури; більш висока ступінь зневуглецювання при високій інтенсивності видалення вуглецю й меншому окисленні хрому; часткове допалювання CO, що покращують тепловий баланс конвертера; краще перемішування ванни; можливість внесення великої кількості твердих добавок; скорочена тривалість продувки; підвищена продуктивність конвертерного процесу.

При роботі за дуплексною схемою кінцеве зневуглецювання звичайно проводять в три або чотири етапи. Одним з основних завдань на стадії завершуючого зневуглецювання є підтримання постійної температури рідкого металу, бажано в межах $1680\text{-}1730 \text{ }^\circ\text{C}$. Для цього вносять шлакоутворювачі та охолоджуючі металодобавки (брухт, нікель). Для усунення надмірного окислення хрому і підтримання на низькому рівні витрати кремнію, який виконує відновну функцію, співвідношення в дутті між киснем та інертним газом (азот або аргон в залежності від виплавленої марки сталі) змінюється на кінцевому етапі зневуглецювання залежно від вмісту вуглецю в сталі. По закінченні процесу зневуглецювання звичайно проводять етап комбінованого відновлення і десульфурації.

Для стандартних марок сталі плавки проводять в автоматизованому режимі з комп'ютерним управлінням (відбирається одна проба під час продувки для підтвердження розрахунків по моделі). Плавки розливають без відбору проб до або після відновного періоду.

При виплавленні сталей аустенітного класу маса плавки в ДСП зменшується до мінімуму з метою скорочення тривалості плавки. Для розплавлення добавок хрому використовують індукційну піч.

Для більшості марок сталі можливий прямий випуск плавки одразу ж після відновного періоду. Стійкість футеровки конвертерів помітно зросла завдяки суттєвому зростанню стабільності процесу.

Вміст вуглецю й азоту знизився порівняно з показниками до реконструкції. Основними факторами, що обумовили скорочення

виробничих витрат – зростання засвоєння хрому металу при плавці, зниження Cr_2O_3 у шлаку і зменшення витрат кремнію для відновлення в результаті більш високої ефективності зневуглицювання. Збільшена витрата аргону є вимогою заводу до зниженого рівня вмісту азоту в ванні перед випуском плавки. Отримання плавок з заданим вмістом вуглецю і сірки збільшилося з 70% до реконструкції до 97,1% після реконструкції.

Використання бокової продувки замість продувки через донні фурми разом з використанням низьковуглецевих блоків замість високовуглецевих для днища дозволило мінімізувати навуглицювання в ході відновного періоду. Це скорочує тривалість процесу й дозволяє зменшити витрату аргону й кремнію на стадії відновлення.

Вибір варіанта комбінованого процесу визначається, головним чином, сортаментом сталі, наявністю чавуну, брухту, енергії, складом чавуну, а також вимогами до гнучкості виробництва, тобто можливості його швидкого пристосування до зміни економічної кон'юнктури і заводської ситуації. Виходячи з можливості переділу брухту, слід керуватися наступними міркуваннями. Необхідність забезпечення гнучкості відносно складу металеві шихти для киснево-конвертерного процесу буде існувати завжди. Значний вплив на частку рідкого чавуну і брухту в шихті має співвідношення цін на ці матеріали і, в остаточному підсумку, економіка процесу. Розроблені у світовій практиці технологічні варіанти конвертерного переділу на основі верхньої продувки чи комбінованої з подачею через днище нейтрального газу дозволяють переробляти 30-32% брухту. При необхідності роботи з великою кількістю брухту (40% і більше) слід застосовувати варіанти технології, що ґрунтуються на подачі через донні фурми кисневого дуття в кількості не менше 25-30% загальних його витрат і порошкоподібних флюсів. В обох випадках передбачається введення в конвертер палива – кускового, порошкоподібного, рідкого – для попереднього підігріву брухту чи спалювання в процесі продувки.

Кожен конвертерний цех повинен бути оснащений устаткуванням, яке

дозволяє здійснювати переділ за різними технологічними варіантами, що забезпечують зміну витрат брукху в широких межах в залежності від внутрішньозаводської ситуації (наприклад, зупинка доменної печі на тривалий ремонт) і економічної кон'юнктури. При виборі варіанта технології, в залежності від сортаменту, необхідно виходити з наступного: у тих випадках, коли виплавляють особливо низьковуглецеву сталь, слід застосовувати комбіновану продувку з подачею через днище кисню, при виплавці низько-, середньо- і високовуглецевої сталі – з подачею через днище нейтральних газів з можливістю змін витрат цих газів у процесі продувки в широких межах. При переділі чавуну із вмістом фосфору вище 0,3% слід передбачати вдування порошкоподібного вапна через верхню або (при подачі кисню через днище) донні фурми.

Великого поширення набуває також вакуумна обробка конвертерної сталі. Це дозволяє виплавляти такі нові групи низьковуглецевих сталей з верхньою межею вмісту вуглецю менше 30 ppm (сталі ULC (ultra-low-carbon) і IF (interstitial free)). Для цього використовують різні вакуумні установки, які умовно можна розділити на дві групи: циркуляційні (RH, RH-OB та їхніх модифікації) та камерні (VD, VOD та їхні модифікації). В обох випадках процес вакуумування йде разом з вдуванням аргону в сталь. Циркуляційні вакууматори мають більшу продуктивність, вони підходять для роботи в крупних конвертерних цехах. Використання камерних вакууматорів потребує менших капітальних витрат, але обмежене через більшу тривалість циклу обробки у зв'язку зі специфікою конструкційних рішень для такого типу агрегатів (установка ковша і кришки, швидкість створення розрядження та ін.), а також через необхідність додаткового часу для перемішування розплаву. Загалом обидва типи вакууматорів дають практично адекватні результати, й вибір схеми вакуумування для конкретного конвертерного цеха здійснюється з урахуванням капітальних і експлуатаційних витрат.

Таким чином, сучасний киснево-конвертерний процес представляє собою систему сумісних високоефективних технологій, які включають

підготовку чавуну після випуску з доменної печі, процес виплавки в конвертері та ковшову доводку сталі, розливу на МБЛЗ. Розвиток конвертерного виробництва пов'язаний із створенням екологічно безпечних енерго- та ресурсозберігаючих технологій виплавки сталі.

1.3 Технологія AOD

Однією з головних і важко досяжних завдань виробництва неіржавіючої сталі є отримання достатньо низького, особонизького (0,03%) і навіть ультранизького (0,003%) вмісту вуглецю при низькому вигарі хрому. Ця проблема білу вирішена у процесі AOD. Цей процес було розроблено в 1968 році в США і натеper на його частку приходитьсь більше 70% світового виробництва неіржавіючої сталі [6].

Технологія AOD (Argon-Oxygen Decarburization) представляє собою рафінування сталі в конвертері за рахунок продувки металу сумішшю кисню та аргону (азоту) через придонні фурми, розташовані в стінці конвертера (рис. 1.2).

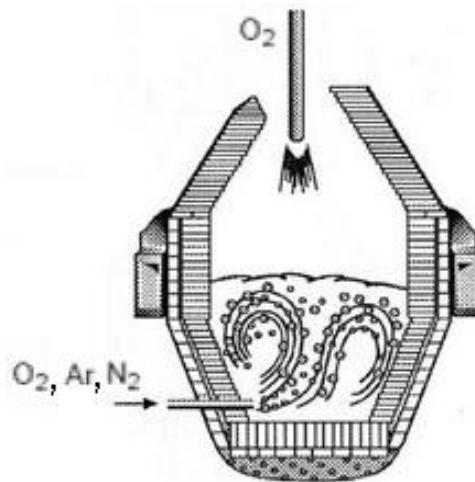


Рисунок 1.2 – Схема конвертера AOD [6]

Сутність процесу полягає в покращенні умов знеуглецювання високолегованих металевих розплавів при зниженні парціального тиску CO. Метод AOD дозволяє практично повністю виключити потребу в дорогому і

дефіцитному безвуглецевому ферохромі, доводити наскрізне використання хрому до 95-97% і виплавляти найбільш якісні особонизьковуглецеві сталі (<0,030% вуглецю) з використанням власних відходів, із зниженням витрат електроенергії на 200-250 кВт-год/т та ін.

Вплив продувки інертними газами на склад металу певною мірою аналогічно обробці вакуумом. Під час продування інертними газами масу металу пронизують тисячі бульбашок інертного газу, кожен з яких служить своєрідною маленькою вакуумної камерою, так як парціальні тиску водню і азоту в такому міхурі дорівнюють нулю. Під час продування інертним газом відбувається інтенсивне перемішування металу, усереднення його складу. У тих випадках, коли поверхня металу покрита шлаком заданого складу, при перемішуванні поліпшуються умови протікання асиміляції таким шлаком неметалічних включень. Велика кількість бульбашок інертного газу призводить до інтенсифікації процесу газовиділення, так як бульбашки є готовими порожнинами з розвиненою поверхнею розділу.

За типовою технологією виплавки хромонікелевої корозійностійкої сталі процесом AOD використовується напівпродукт з марочною кількістю хрому і нікелю та вмістом вуглецю 1,2-1,8 % і температурою 1550-1600 °С. Для отримання сталі феритного класу напівпродукт повинен бути дефосфорований.

Розплав заливають в конвертер разом з 1-2 % електропічного шлаку і ведуть продувку, подаючи аргоно-кисневу суміш. Продування ділиться на два періоди – окислювальний, коли метал продувають сумішшю кисню і аргону змінного складу, і відновний, коли продувку ведуть аргоном. Окислювальна продувка триває 30-50 хв, її починають сумішшю з співвідношенням витрат кисню і аргону 3:1. У міру зменшення концентрації вуглецю в металі частку аргону в суміші збільшують, що полегшує окислення вуглецю; закінчують продування при співвідношенні кисень-аргон 1:3,5.

Головні завдання перших трьох етапів зневуглецювання наступні:

- якомога швидше збільшити температуру ванни до приблизно 1680 °С,

щоб досягнути високої швидкості видалення вуглецю при зниженому окисленні хрому;

- додати основну кількість твердих добавок (вапна, доломіту, феросплавів)

Фінальний етап зневуглицювання звичайно складається з чотирьох проміжних етапів, його завдання – підтримувати температуру ванни в інтервалі 1680-1730 °С шляхом додавання шлакоутворювачів, скрапу та/або нікелю.

Щоб знизити окислення хрому, а також витрати кремнію у подальшому відновному періоді, відношення кисню до азоту (аргону) змінюється під час фінального зневуглицювання поетапно в залежності від вмісту вуглецю в металі.

По ходу продувки в конвертер декількома порціями завантажують вапно (до 6 % від маси металу), а в середині продувки – охолоджувач (скрап). Шлак, що утворюється, містить менше 2-4 % FeO, до 20-30 % Si_2O_3 і в кінці окисного періоду, маючи основність 1,8-2,0, стає тугоплавким і гетерогенним.

Коли вміст вуглецю знижується до близько 0,03 %, починають відновний період, основним завданням якого є відновлення хрому з шлаку і видалення сірки. Для цього відключають подачу кисню, в конвертер вводять вапно для підвищення основності шлаку, феросиліцій і силікомарганець для відновлення хрому з шлаку, а також плавиковий шпат. Продувка аргонном ведеться 8 хв і більше. Засвоєння хрому становить приблизно 98 %. В шлак видаляється до 50 % сірки. Вміст фосфору в металі залишається незмінним, оскільки він не видаляється в шлак через низький вміст оксидів заліза.

Загальна витрата кисню і аргону становить відповідно 20-30 і 10-25 м³/т сталі. З метою економії дорогого аргону іноді на початку окисного періоду замість нього використовують азот.

Схематично цикл рафінування нержавіючої сталі, вміст хрому та вуглецю в залежності від часу та температури показаний на рис. 1.3.

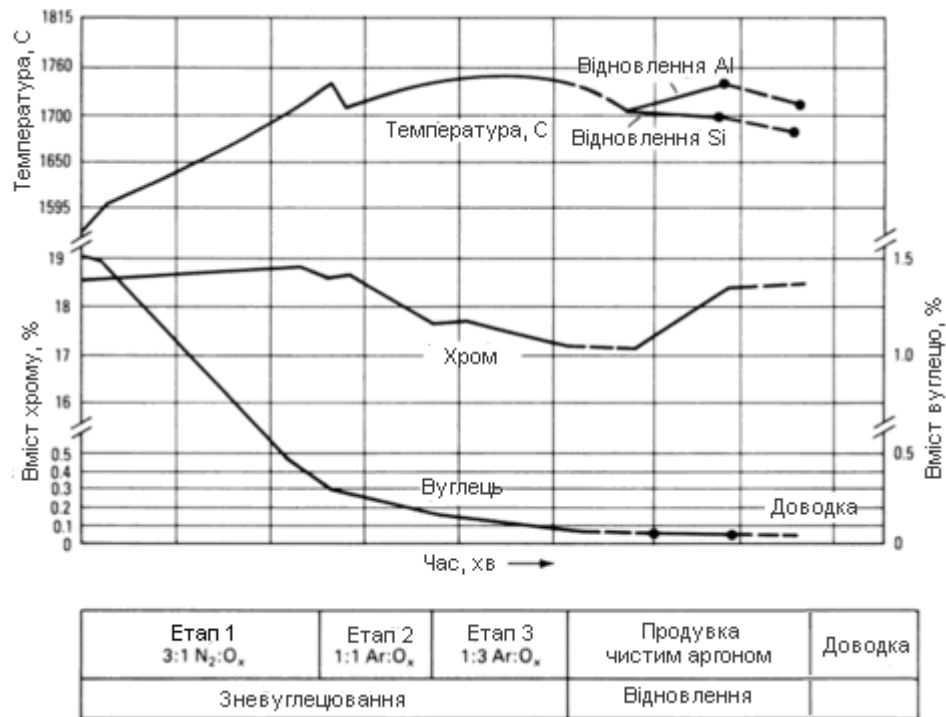


Рисунок 1.3 – Схема рафінування нержавіючої сталі методом AOD в конвертерах невеликої місткості (до 10 т) [7]

Дані про зміни хімічного складу та температури металу при виплавці хромонікелевої сталі в 80-т AOD конвертері приведені на рис. 1.4.

Напівпродукт, що поступає в конвертер AOD, містить 1,7-3% C в ~0,2 % Si. Пічний шлак, який містить ~4 % оксидів хрому, разом з металом зливають в ківш і потім заливають в конвертер. Температура металу після заливання становить приблизно 1540 °C.

Рекомендовані відношення аргону та кисню на різних етапах продувки:

Період продувки	1	2	3	4	5
O ₂ /Ar	5:1	3:1	2:1	1:1	1:2
Концентрація вуглецю в кінці періоду, %	*	0,55	0,35	0,20	0,08

*) визначається досягненням температури 1700 °C.

Для швидкого зростання температури ванни перший етап продувки ведуть без охолоджувачів. Інтенсивність продувки становить близько 1 м³/(т·хв). При досягненні 1700 °C в конвертер вводять феросплави, далі як охолоджувач використовують феронікель.

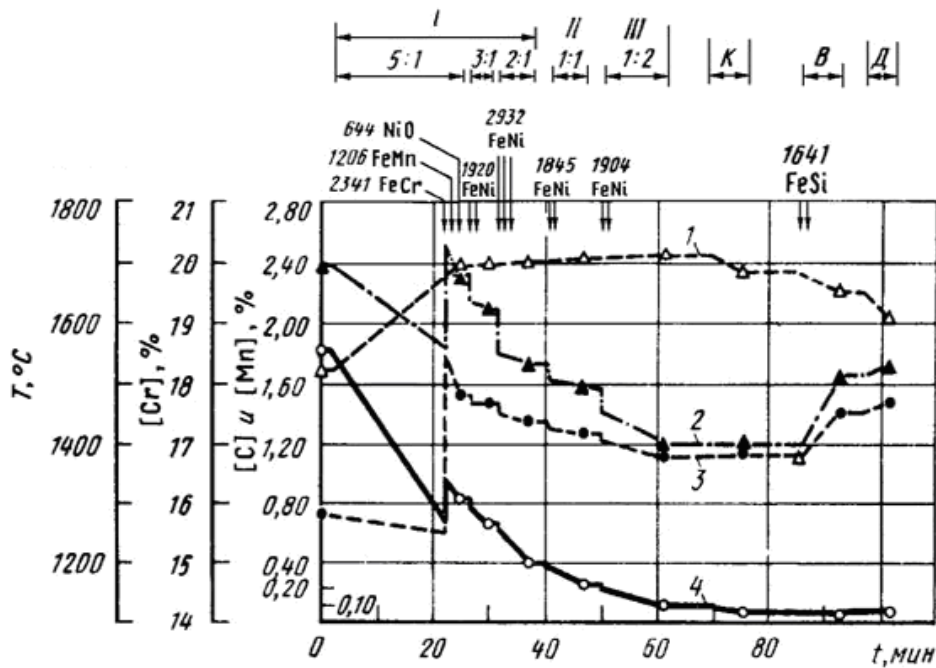


Рисунок 1.4 – Діаграма плавки хромонікелевої сталі в AOD конвертері:

I, II, III – періоди плавки; К – період кипіння без продувки киснем;
 В – відновлення; Д – десульфурація; 1 – температура металу; 2 – вміст хрому;
 3 – вміст марганцю; 4 – вміст вуглецю. Числа у горизонтальних стрілок (5:1,
 3:1, 2:1, 1:1, 1:2) – відношення витрат кисню та аргону; числа у вертикальних
 стрілок – маса присадок, кг [7]

По закінченні періоду окислення продувку ванни ведуть аргонем з інтенсивністю $\sim 0,7 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{хв})$, завершуючи період зневуглецювання і знижуючи вміст розчиненого в металі кисню і оксидів заліза в шлаку (період «википання»).

Якщо вміст вуглецю в металі має бути менше 0,03%, продувку металу ведуть сумішшю кисню та інертного газу в співвідношенні 1:2 до концентрації вуглецю $\sim 0,04 \%$, далі частку аргону в суміші безперервно збільшують до співвідношення 1:6.

Після досягнення необхідної концентрації вуглецю, для відновлення хрому з оксидів в шлаку в конвертер вводять феросиліцій, продовжуючи продувку аргонем ще протягом 5-6 хв. При цьому вміст оксидів хрому в

шлаку знижується до $\sim 1,7\%$.

Встановлено, що при концентрації кремнію в металі більше $0,2\%$ подальше збільшення його не призводить до істотного зменшення вмісту оксидів хрому в шлаку. Залежність вмісту Cr_2O_3 в шлаку в кінці періоду відновлення від температура ванни і основності шлаку приведена на рисунках 1.5 і 1.6.

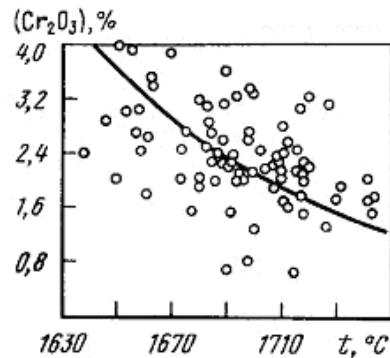


Рисунок 1.5 – Залежність вмісту Cr_2O_3 в шлаку в кінці періоду відновлення від температури [8]

По закінченні періоду відновлення з конвертера зливають $2/3$ шлаку, вводять нову порцію флюсів і протягом 3-4 хв проводять десульфуріацію сталі, перемішуючи ванну аргонем. При необхідності в конвертер вводять охолоджувачі для зниження температури металу наприкінці процесу до $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

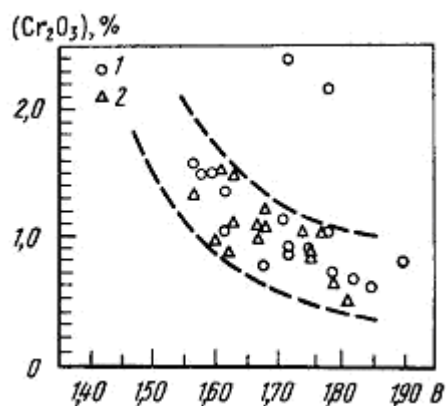


Рисунок 1.6 – Залежність вмісту Cr_2O_3 в шлаку від його основності в кінці періоду відновлення: 1 – магнезитохромітова футеровка; 2 – магнезитодоломітова футеровка

При продуванні металу в AOD конвертерах можлива часткова заміна аргону більш дешевим азотом. Встановлено, що основна кількість азоту, засвоєного металом в першому періоді продувки при продувці сумішшю кисню та азоту, в подальші II та III періоди при продувці сумішшю кисню та аргону з металу видаляється. При виплавці сталі з вмістом хрому до 27 %, нікелю до 35% и мінімальним вмістом вуглецю 0,015% витрата азоту може скласти 30-40% загальної витрати інертного газу. При цьому концентрація азоту в сталі не перевищує 0,04-0,05 %.

При виплавці 1 т сталі X18H9 в AOD конвертері витрачається: аргону та азоту 23 м³, кремнію на відновлення 11 кг, металевих охолоджувачів 180 кг, вапна в періоди окислення та відновлення 50 кг, вапна для десульфурзації 20 кг, плавикового шпату 6 кг.

Отриманий метал за необхідністю передається далі на позапічну обробку та вакуумування.

Загальна (наскрізна) технологічна схема виробництва нержавіючої сталі з використанням процесу AOD має вигляд (рис. 1.7):

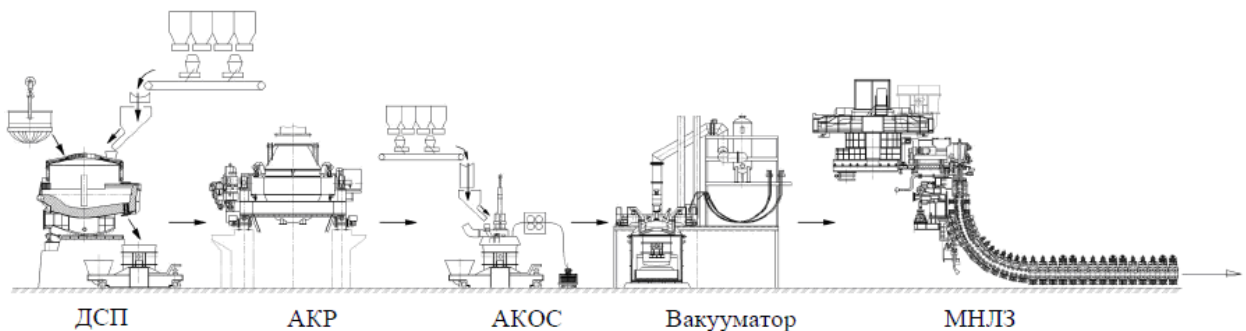


Рисунок 1.7 – Технологічна схема виробництва нержавіючої сталі з використанням процесу AOD [6]

1.4 Технологія ГКР

Технологія ГКР – газокисневого рафінування – корозійностійких сталей була розроблена в ДМетІ і пройшла до промислового впровадження досить

широку апробацію на агрегатах різної ємності. За цією технологією виплавляють корозійностійку сталь на ПАТ «Дніпроспецсталь» (60 т конвертер), а також Миргородському арматурному заводі (5 т). Також ця технологія було успішно впроваджена на декількох підприємствах Китаю [9].

Технологія, подібно до технології AOD, передбачає переробку напівпродукту, отриманого перед цим у дуговій електропечі.

Технологія відрізняється від відомих зарубіжних аналогів як режимом продувки високолегованого розплаву, так і конструктивними особливостями агрегату. Так, продувка ведеться через донні дуттьові пристрої (фурми) типу «труба в трубі» (рис. 1.8), починаючи від вихідних концентрацій вуглецю в напівпродукті до його вмісту 0,15-0,20 % чистим киснем, який подається по центральних каналах фурм в оточенні природного газу, що подається через периферійні щілинні канали. Зневуглецювання до заданих кінцевих змістів вуглецю здійснюється продувкою аргоно-кисневою сумішшю за програмою, яка передбачає безперервну зміну по ходу зневуглецювання співвідношення вмісту кисню і аргону в газовій суміші. Заключна стадія продувки (відновний період) здійснюється чистим аргоном, який подається в обидва канали донних дуттєвих пристроїв.

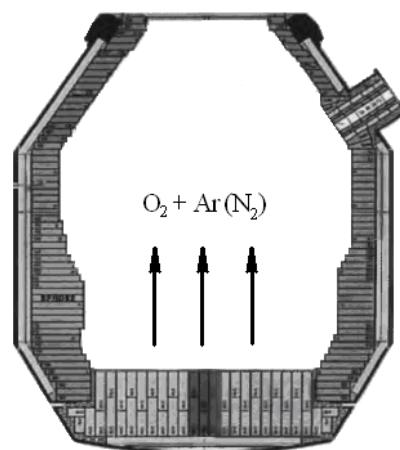


Рисунок 1.8 – Схема конвертера ГКР

Найважливішою конструктивною особливістю агрегату ГКР, в

порівнянні з іншими подібними агрегатами, в яких виробляються корозійностійкі сталі, є перенесення зони дуттєвих пристроїв в знімне днище конвертера і найбільш руйнівна біляфурменна зона футерування розташована в днищі, тобто в тій частині агрегату, яка може бути замінена в ході його експлуатації без руйнування решти футерування конвертера.

Іншою особливістю конструкції агрегату ГКР є наявність в ньому сталевипускного отвору, що дозволяє відокремити метал від шлаку при зливанні плавки. Останнє дозволяє досить успішно стабілізувати метал присадками в ківш ферротитану або модифікувати його іншими елементами, що легко окислюються.

Введення в експлуатацію конвертера ГКР дозволив підприємству «Дніпроспецсталь» розширити сортамент виплавлюваних корозійностійких сталей, в тому числі за рахунок збільшення випуску складнолегованого металу зі зниженим вмістом вуглецю, у тому числі сталі з особливо низькою концентрацією вуглецю ($\leq 0,03\%$).

Експлуатація дуплекс-процесу електропід-конвертер ГКР забезпечила підвищення коефіцієнта використання хрому на 10% і дозволила відмовитися від використання дорогого і дефіцитного безуглеродистого ферохрому. При цьому знизився витрата аргону на плавку, покращилася якість металопродукції. За якістю виробленого металу ГКР не поступається кращим світовим стандартам [10].

Згідно даним розробників технології [11], головними перевагами технології ГКР є:

- можливість зміни в широких межах окисного потенціалу дуття при підтримці мінімальної окислення металеві ванни;
- створення, при необхідності, умов для реалізації відновлювальних взаємодій в конвертерній ванні;
- забезпечення умов ефективного протікання масообмінних процесів на всіх стадіях конвертерного переділу;
- можливість здійснення в одному агрегаті безперервного

диференційованого режиму продувки металургійних розплавів в залежності від сортаменту виплавленої продукції.

Серед переваг метода ГКР автори відзначають:

- більшу в 1,5-2 рази продуктивність порівняно з AOD,
 - технологічну гнучкість процесу: можливість використання для виплавки сталі напівпродукту як з дешевого брухту та високовуглецевих феросплавів, так і з відходів неіржавіючих сталей;
 - суттєво (в 1,5-2 рази) меншу витрату дорогого аргону;
 - універсальність, тобто можливість виплавлять не тільки корозійностійкі сталі й сплави, але й практично всі високоякісні сталі електропічного сортаменту, в тому числі вуглецеві, низьколеговані та леговані;
 - можливість роздільного випуску металу і шлаку, що сприяє успішному легуванню металу титаном та іншими елементами, що легко окисляються;
 - можливість легування корозійностійких сталей азотом з газової фази;
- Зазначені гідності визначають універсальність методу ГКР і практично необмеженість реалізованих в ньому процесів.

Поряд зі зниженням витрат ферохрому і інших феросплавів, витрат електроенергії і збільшенням продуктивності, цей метод забезпечує масову виплавку особливонизьковуглецевих сталей підвищеної корозійної стійкості.

Зазначені вище переваги методу ГКР визначають його перспективність для виробництва більшості високоякісних сталей електропічного сортаменту, за виключенням високовуглецевих інструментальних, шарикопідшипникових сталей та ін. Максимальний ефект досягається при виплавці особливонизьковуглецевих сталей.

При окислювальному рафінуванні ванни при донній продувці паралельно з видаленням вуглецю відбувається ефективне видалення кольорових домішок, що володіють високою в порівнянні з залізом пружністю пара (свинець, олово), а також глибока дегазація металу при його

мінімальному окисленні.

До недоліків технології відноситься те, що при випуску напівпродукту з електропечі в передавальний ківш потрапляє від 2-х до 4-х т напівкислого електропічного шлаку, який зливається в конвертер. Для забезпечення необхідної основності конвертерного шлаку додають додаткову кількість вапна, що містить до 50% недопалу, що призводить до окисленням хрому, збільшення вигару розкислювачів, зниження техніко-економічних показників виробництва корозійностійкої сталі. В результаті промислових досліджень було розроблено заходи, що дозволили повністю виключити можливість потрапляння електропічного шлаку в конвертер ГКР. Кількість вапна, що додається в конвертер в період рафінування, скоротили до 50-55 кг/т рідкої сталі [11]. Були досягнуті наступні основні техніко-економічні показники виробництва корозійностійких сталей методом ГКР:

- стійкість футеровки - 150-200 плавок;
- витрата кремнію на відновлення окислів хрому - 11,0-11,5 кг / т;
- витрата вапна - 50-55 кг/т;
- загальне використання хрому - 97-99 %.

Згідно [12], метал ГКР має більш низький вміст водню, азоту, кисню і кольорових домішок в порівнянні з аналогічним металом відкритої дугової плавки, більш звужені межі по вмісту хрому, вуглецю, титану, алюмінію, нікелю; макроструктура металу ГКР як в листі, так і в сорті задовольняє вимогам нормативно-технічної документації; неметалеві включення в металі ГКР відрізняються більшою дисперсністю в порівнянні з металом ДСП, при цьому переважають пластичні включення на основі CaO , TiO_2 , в той час як у включеннях металів ДСП присутні крихкі хромшпінеліди.

Рафінування розплаву складається з двох окислювальних й одного відновлювального етапів. На першому етапі від початкового вмісту вуглецю до приблизно 0,15-0,20% продувку ведуть киснем з подачею по кільцевим щілинам фурм природного газу. Основним технологічним завданням цього етапу є досягнення потрібних концентрацій вуглецю та температури

розплаву згідно з маркою сталі, що виплавляється. В цей період окисляється більша частина вуглецю розплаву, формується шлаковий та температурний режими процесу, проводиться підготовка конвертерної ванни до подальших стадій рафінування. Температура інтенсивно росте з 1753-1793 К до 1953-1973 К. Для запобігання надмірного перегріву понад 1993 К (для збереження футеровки) по ходу першого періоду додаються металодобавки (ферохром вуглецевий, нікель, скрап) і вапно.

На другому етапі розплав продувають аргоно-кисневою сумішшю. При цьому по ходу продувки частка кисню в дутті зменшується, а частка аргону зростає відповідно до спеціальної програми, яка забезпечує глибоке зневуглецювання розплаву при мінімальному вигарі хрому. Саме на цьому етапі продувки забезпечується заданий кінцевий вміст вуглецю в готовому металі і створюються умови для захисту від надмірного окислення хрому при відносно невисоких температурах процесу рафінування.

В третьому, відновному періоді плавки, метал продувають чистим аргоном. Одночасно здійснюють присадку в конвертерну ванну розкисників.

При виплавці сталей, легованих азотом, останній повністю або частково замінює в дутті аргон. В процесі продувки можуть виконуватися повалки конвертера, під час яких виконують замір температури й відбір проби металу. Перед заливанням в конвертер вихідного напівпродукту або по ходу продувки виконують завантаження твердої металошихти та вапна. По ходу продувки можливі інші присадки в конвертер шлакоутворювачів, охолоджувача та розкисників. Перед зливанням сталі присаджують в конвертер або сталерозливальний ківш корегуючих добавок.

Основними відмінностями цієї технології від технології аргоно-кисневого рафінування є: конструкція конвертера; наявність першого періоду продувки, в якому метал продувається киснем без нейтрального газу; використання природного газу для охолодження донних дуттєвих пристроїв і футеровки прифурменної зони; безперервна зміна окислювального потенціалу дуття шляхом зміни співвідношення витрат кисню й

нейтрального газу у другому періоді продувки.

Ефективне впровадження технології газокисневого рафінування неможливе без автоматизованої системи управління, зокрема без автоматичного управління другим окислювальним періодом продувки. Основні принципи побудови автоматизованої системи управління процесом наступні: автоматичне управління дуттєвим режимом протягом всього процесу рафінування; управління другим періодом продувки на базі збереженого в пам'яті набору заздалегідь розрахованих дуттєвих режимів; можливість ефективного управління процесом без використання газоаналітичної системи; необхідність автоматичного збільшення витрат газу при зниженні тиску перед фурмами; автоматична зміна послідовності виконання програми продувки на підставі вмісту вуглецю в пробах, що відбирають на повалках.

1.5 Висновки

Широке використання нержавіючих сталей в різних галузях промисловості обумовлює зростання вимог до їхньої якості і, як наслідок, розвиток технології їхнього виробництва. Традиційна технологія виплавки таких сталей монопроцесом в дугових печах більше не відповідає сучасним вимогам до техніко-економічних параметрів виробництва.

Велике поширення в світі отримали конвертерні способи виробництва сталі. Розроблені більше 30 варіантів виплавки сталей, які використовують продувку металу інертними або нейтральними газами, що збільшує рафінувальні здатності конвертерів.

Одним з найбільш успішних способів для виробництва нержавіючих сталей є аргоно-кисневе рафінування. Цим способом виробляється до 80 % таких сталей в світі.

У той же час в цієї технології є недоліки, серед яких велика витрата дорогого аргону, труднощі дефосфорації та ін. Економічно обґрунтованим є

використання цієї технології для виробництва особливо низьковуглецевих нержавіючих сталей з вмістом вуглецю менше 0,02%.

Якщо виробництво якогось підприємства не передбачає виплавку вузького сортаменту на основі особливо низьковуглецевих сталей, то в такому разі більш доцільним є використання більш економічної технології газокисневого рафінування.

2 ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ЗНЕВУГЛЕЦЮВАННЯ ВИСОКОЛЕГОВАНИХ РОЗПЛАВІВ ПІД ЧАС ПРОДУВКИ КИСНЕМ І ГАЗОКИСНЕВИМИ СУМІШАМИ

2.1 Фізико-хімічні закономірності рафінування залізо-хромистих розплавів киснем та газокисневими сумішами

Загалом, зневуглецювання легovanого розплаву не відрізняється від зневуглецювання залізовуглецевої ванни. Але велика кількість хрому знижує активність кисню й вуглецю та призводить до значного збільшення пружності виділення CO. При цьому основним продуктом окислення стає не FeO, а оксиди хрому, і розчинність кисню в металі обмежується їхнім виділенням.

Окислення вуглецю і хрому при зневуглецюванні високохромистого розплаву, що містить 9% хрому, можна описати реакціями:



Сумарне рівняння має вигляд:



Константа рівноваги реакції має вигляд:

$$K = \frac{f_{Cr}^{3/4} [\%Cr]^{3/4} P_{CO}}{f_C [\%C]}. \quad (4)$$

Активність Cr_3O_4 в гетерогенних шлаках приймається рівною одиниці.

Слід відмітити, що згідно авторам [13] при температурі 1600...1900 °C

утворюється Cr_2O_3 і лише за температури більше 2000°C утворюється Cr_3O_4 та інші шпінелі. Так, автори [6] реакцію окислення хрому записують як:



$$\begin{aligned} \lg K_{\text{Cr}_2\text{O}_3} &= \lg ([\% \text{Cr}]^2 [\% \text{O}]^3) + 2e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}] + 3e_{\text{O}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}] + 3e_{\text{O}}^{\text{Ni}} [\% \text{Ni}] = \\ &= -44040/T + 19,42. \end{aligned} \quad (6)$$

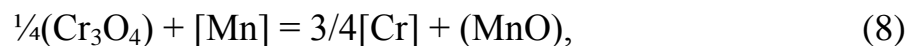
Розрахунок за рівняннями (2) і (5) дає близькі результати. Тому можна користуватися будь-яким рівнянням.

Під час продувки киснем хромомарганцевих розплавів окисляються і хром, і марганець.

Реакція окислення марганцю має вигляд:



Для хромомарганцевих розплавів:



$$K = \frac{f_{\text{Cr}}^{3/4} [\% \text{Cr}]^{3/4} a_{\text{Mn}}}{f_{\text{Mn}} [\% \text{Mn}]} \quad (9)$$

Рівновагу реакції (3) можна розрахувати за рівнянням

$$\lg K_3 = -12200/T + 8,05 \quad (10)$$

$$\text{Для реакції (7) } \lg K_7 = -11670/T + 7,8. \quad [14] \quad (11)$$

Для сумарної реакції (8):

$$\lg K_8 = \lg K_3 - \lg K_7 = -530/T + 1,25. \quad (12)$$

Розрахунок рівноважного вмісту хрому і марганцю ускладнюється

через відсутність чисельних значень активності MnO , і вона приймається як одиниця.

Експериментальні дані, отримані при знеуглецюванні хромонікельмарганцевих розплавів, показали, що при вмісті марганцю до 8,72% $a_{MnO} < 1$ і для її визначення можна використовувати рівняння:

$$\lg a_{MnO} = -0,165 + 0,19 [\% Mn]. \quad (13)$$

Результати розрахунків за рівнянням (9) з урахуванням (13) для сталі X15Г17Н5 представлені на рис. 2.1.

Обробка цих даних методом найменших квадратів дає емпіричне рівняння:

$$\lg K_8 = (1460 \pm 470)/T + 0,736. \quad (14)$$

З рисунка видно, що для опису термодинамічних закономірностей процесів під час знеуглецювання як хромонікелевих, так і хромомарганцевих розплавів можна використовувати рівняння (12), а величину P_{CO} і парціальний тиск аргону в дутті в області, що контролюється концентрацією хрому в металі, можна розрахувати за рівнянням (10).

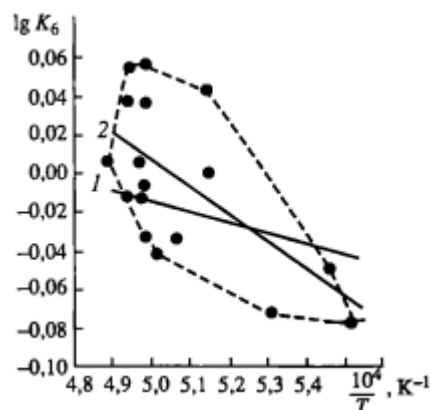


Рисунок 2.1 – Залежність константи рівноваги реакції (8) від температури:

1 – розрахунок за рівнянням (10); 2 – розрахунок за експериментальними даними

Критичне значення концентрації хрому, вище за яку термодинамічно його окиснення переважніше ніж марганцю, може бути розраховане в залежності від складу ванни і температури з рівнянь (9) і (12). За умови припустимого для практики припущення про розрахунок коефіцієнтів активності хрому і марганцю з урахуванням параметрів їхньої взаємодії тільки з вуглецем і один з іншим, з рівняння (12) для вмісту марганцю до 8,7% (включно) отримуємо:

$$\lg[\text{Cr}] = -707/T + 0,55 + 0,027[\text{C}] + 1,33 \lg[\text{Mn}] - 0,026[\text{Mn}], \quad (15)$$

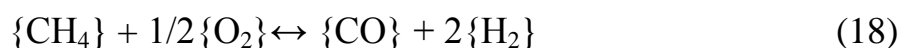
а для вмісту марганцю більше 8,7%

$$\lg[\text{Cr}] = -707/T + 0,33 + 0,027[\text{C}] + 1,33 \lg[\text{Mn}]. \quad (16)$$

Рівняння (10), (12)-(16) можуть бути використані в математичній моделі управління процесом зневуглецювання високохромистих й хромомарганцевих розплавів при ГКР.

2.2 Механізм зневуглецювання розплаву

При контакті потоку газу з розплавом в первісній реакційній зоні йде взаємодія шарів розплаву, що контактують з газовою фазою, і компонентів природного газу з киснем за реакціями:



У вторинній реакційній зоні йде взаємодія оксидів металів з вуглецем:



Важливим регулятором ходу реакції (18) є величина парціального тиску P_{CO} в ході продувки киснем. Величину P_{CO} розраховували виходячи з отриманих експериментальних даних за допомогою виразів:

$$P_{CO} = P_O(V_{CO(CH_4)} + V_{CO}/V_{H_2(CH_4)} + V_{CO(CH_4)} + V_{CO}) \quad (20)$$

$$P = P_{атм} + \rho gH \quad (21)$$

де $V_{CO(CH_4)}$, V_{CO} , $V_{H_2(CH_4)}$ – хвилинні витрати CO і H_2 .

При $[C] = 0,30\%$ середня за висотою конвертерної ванни величина $P_{CO} = 109$ кПа, при $[C] \sim 0,20\%$ величина $P_{CO} = 0,89$ кПа. Шляхом прямих замірів активності кисню в розплаві і термодинамічних розрахунків (рис.2.2) показано, що при C більше $0,20\%$ в ванні забезпечуються благоприємні термодинамічні умови для реакції зневуглецювання, відношення витрати O_2/H_2 становить $5:1$. підтверджено експериментально висновок розробників процесу ГКР про необхідність введення в дуття аргону при вмісті вуглецю в розплаві $0,20-0,25\%$.

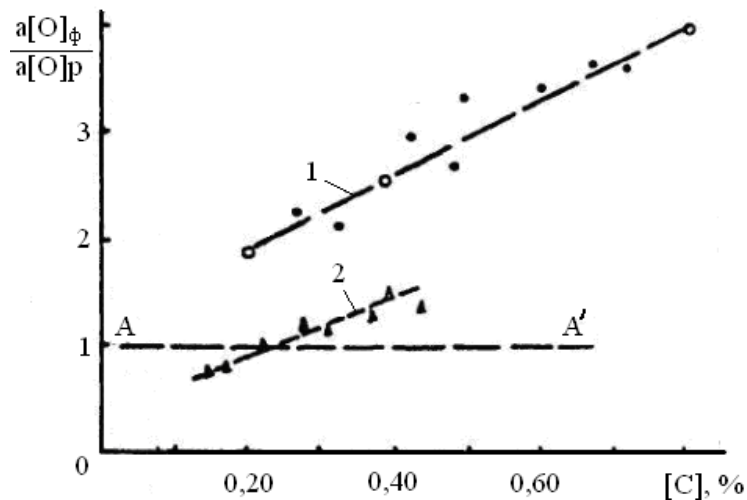


Рисунок 2.2 – Залежність ступеня переокислення (λ) розплаву типу X18N10 від вмісту вуглецю в ньому при $1700\text{ }^\circ\text{C}$

- 1 - \circ - продувка в дуговій печі;
- 2 - Δ - газокисневе рафінування.

В результаті зневуглецювання високолегованого розплаву можна отримати необхідний кінцевий вміст вуглецю при тим меншій температурі ванни, чим нижче парціальний тиск оксиду вуглецю в бульбашках, що утворюються. При цьому до певних концентрацій вуглецю, які залежать в першу чергу від температури металу, продувка ванни без істотних втрат хрому може вестися чистим киснем.

Процеси, в яких використовується низький парціальний тиск CO, можуть вирішувати дві незалежні й протилежні за метою задачі. По-перше, окислення вуглецю з метою отримання дуже низького його вмісту в розплаві без значного вигару металу. При цьому концентрацію кисню в металевій ванні намагаються підтримувати відносно високою аж до досягнення необхідного кінцевого вмісту вуглецю. По-друге, розкислення з метою зниження концентрації кисню в металі до низьких значень. У цьому разі вміст вуглецю в розплаві підтримують досить високим, а видалення кисню йде за рахунок видалення його в газову фазу у вигляді CO.

В основі рішення таких завдань лежить можливість полегшення умов протікання реакції (1). Розглянемо процес протікання зневуглецювання при зниженому тиску CO в умовах нестачі кисню в металі ($[O] < [O]_{\text{атм}}$). У разі, коли вуглецю в розплаві багато, концентрація розчиненого в металі кисню буде практично незмінною. Тобто, потік кисню, що поступає, дорівнюватиме кількості кисню, що виділяється у вигляді CO. Продування аргоном призводить до виділення CO з пухирцями аргону («хімічний вакуум»). Якщо швидкість подачі кисню настільки велика, що його концентрація залишається більше рівноважного з вуглецем, йде зневуглецювання. При зниженні швидкості подачі кисню нижче швидкості його видалення за реакцією (1) кисень буде витрачатися на окислення вуглецю при наявності кращих термодинамічних умов. Якщо концентрація кисню стає близькою до рівноважної з аргоном, процес видалення вуглецю зупиняється.

З цього витікає, що в умовах газокисневого рафінування важливим показником є окисленість металу. Рівень розчиненого в металі кисню

впливає на кінетику окислення вуглецю та ефективність використання інертного газу та газоподібного кисню. Під час продувки металу чистим киснем його вміст в металі за умови незмінних інших умов визначається концентрацією вуглецю. Присутність хрому в розплаві збільшує концентрацію кисню, необхідного для зневуглецювання і на деякому етапі обмежує кількість розчиненого кисню.

В умовах ГКР концентрація розчиненого в металі кисню залежить не тільки від хімічного складу розплаву, але й від складу дуття, окисленості шлаку і атмосфери пічного агрегату.

Вміст кисню в розплаві в період зневуглецювання можна визначити розрахунком, виходячи з рівняння константи рівноваги реакції (1) [15]:

$$\lg K_1 = 1160/T + 2,003. \quad (22)$$

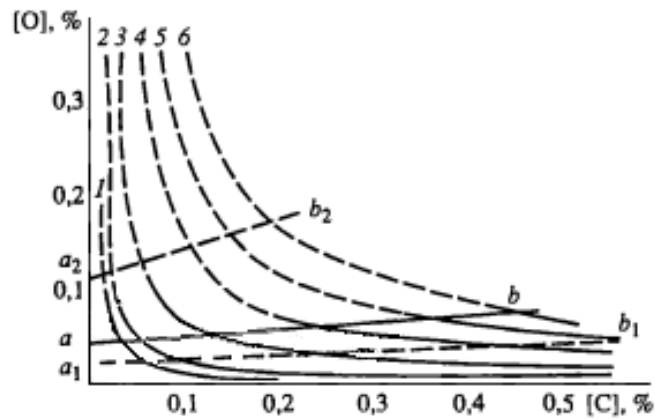
Після розрахунку коефіцієнтів активності вуглецю й кисню з урахуванням параметрів взаємодії елементів з киснем та вуглецем для сталі X18H10T і температури 1600 °C отримуємо:

$$\lg[\%O] - 0,54[\%O] = -1,65 + \lg P_{CO} - \lg[\%C] + 0,31[\%C]. \quad (23)$$

Результати розрахунків представлені на рис. 2.3. Безперервні криві характеризують область, де вміст кисню регулюється вуглецем, а строкаті – хромом. Через те, що рівновага в системі залізо-хром-вуглець-кисень досягається за умови однаковості тиску CO за реакціями (1) і (3), величину критичної концентрації вуглецю розраховували за рівнянням (10) (крива ab):

$$\lg[\%C] + 0,14[\%C] = -0,282 + \lg P_{CO}. \quad (24)$$

Змінюючи відношення аргону й кисню в дутті, щоб P_{CO} в бульбашках газу відповідав значенням на лінії ab, можна розрахувати окисленість ванни.



Криві 1-6 і ab – для 1600 °С; a_1b_1 – 1730 °С; a_2b_2 – 1530 °С

Рисунок 2.3 – Рівноважні криві вуглець-кисень в сталі типу 18-10 при різних парціальних тисках CO , кПа: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 25; 4 – 50 ; 5 – 75; 6 – 101

Всі точки вище кривої ab відповідають фактичному вмісту кисню в дутті більше необхідного для зневуглицювання без втрат хрому. Тобто, окисленість металу при ГКР визначається в основному складом дуття.

В логарифмічних координатах ці залежності приймуть вигляд (рис. 2.4)

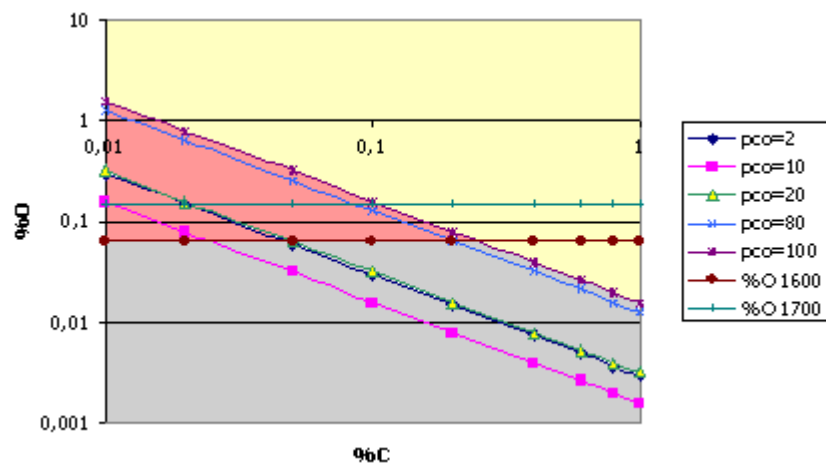


Рисунок 2.4 – Рівноважні криві вуглець-кисень в сталі типу 18-10 при різних парціальних тисках p_{CO} (цифри в кПа).

На рисунку показаний також розрахований рівноважний вміст кисню при 1600 °С і 1700 °С (для $p_{CO} = 100$ кПа). Розрахунок виконано за рівнянням:

$$\lg ([\%C][\%O]) = -1168/T - 2,07 + \lg p_{CO} - e_{C}^{Cr}[\%Cr] - e_{C}^{Ni}[\%Ni] - e_{O}^{Cr}[\%Cr] - e_{O}^{Ni}[\%Ni]. \quad (25)$$

З рис. 2.4 можна виділити три області. При концентрації вуглецю вище лінії рівноваги його з киснем при заданому тиску CO рівноважну концентрацію кисню в сталі контролює вуглець, і за рахунок розчиненого в металі кисню термодинамічно можливо окислення вуглецю (жовта область). При заданих p_{CO} і T в області лівіше лінії рівноваги C-O і вище лінії рівноваги Cr-O (червона область) рівноважну концентрацію кисню в сталі контролює хром, і термодинамічно можливим стає окислення хрому розчиненим в металі киснем. В області нижче обох цих ліній (сіра область) окислення вуглецю і хрому розчиненим в сталі киснем неможливе.

Таким чином, залежно від умов більшу хімічну спорідненість до кисню може мати або хром, або вуглець. Отже хром може обмежувати можливість окислення вуглецю, що суттєво ускладнює виробництво сталі з особонизькою концентрацією вуглецю.

В цілому, вплив окислювального потенціалу шлаку і атмосфери конвертера на вміст кисню в металі незначний як при надлишку аргону, так і при його нестачі. Якщо вміст кисню в дутті забезпечує рівноважний для заданого складу і температури тиск CO в бульбашках, то кисень шлаку і атмосфери печі не може розчинитися в металі через блокуючу дію хрому.

При надлишку аргону в дутті концентрація кисню в ванні знижується до значень більш низьких ніж концентрація, рівноважна з хромом. В результаті створюються умови для розчинення в металі кисню з окисного шлаку та атмосфери печі. Але через те, що шлаки при рафінуванні неіржавіючих сталей містять відносно небагато FeO і мають низьку реакційну здатність, а також ускладнення дифузійного процесу переходу кисню зі шлаку в метал, шлаки майже не впливають на окислення металу в період зневуглицювання. В результаті бульбашки CO покидають розплав з тиском CO більш низьким ніж рівноважний з металом. Таким чином, в таких

умовах надлишок аргону в дутті не є доцільним і лише погіршує умови протікання процесу зневуглецювання.

Окислення вуглецю в процесі ГКР йде переважно на межі метал-дуття.

Дослідження окисленості металу при донній продувці киснем з захисним газом показує, що вона значно нижча ніж у разі продувки чистим киснем зверху [18]. Але при донній продувці краплі металу, потрапляючи в шлак, насичуються киснем і можуть приймати участь в зневуглецюванні металу. Хром при цьому переходить в шлак.

Таким чином, в умовах ГКР кисень дуття витрачається в основному на зневуглецювання та окислення хрому. Оксиди заліза утворюються в зоні контакту дуття з розплавом і протягом всього процесу рафінування взаємодіють з металом на міжфазній межі метал-шлак. В результаті дуже незначна кількість кисню дуття витрачається на їхнє утворення. При надлишку кисню в газі FeO окислює хром, а при нестачі або зниженні окисленості розплаву кисень частини FeO переходить в метал.

В роботі [19] було встановлено, що у разі ізоляції поверхні розплаву від атмосфери і без неї використання кисню на зневуглецювання стабільне і становить 78-80 %. Інша частка кисню, незалежно від надлишку або нестачі відносно рівноважного складу дуття, витрачається на окислення хрому. Кисень повітря, що контактує зі шлаком або оголеною поверхнею металу взаємодіє тільки з хромом. У разі обдуву поверхні повітрям вигар хрому зріс з 0,25-0,9 % до 2,0 % мас. Вміст кисню в металі обох варіантів плавки був однаковим і не перевищував рівноважного рівня.

Таким чином, навіть створенням добрих термодинамічних умов зневуглецювання високохромистого розплаву, таких як надлишок аргону, не вдається досягнути повного використання кисню дуття на окислення вуглецю. Частина кисню витрачається на утворення твердих Cr_2O_3 , $FeO \cdot Cr_2O_3$, $(Fe, Cr)O \cdot Cr_2O_3$, $(Fe, Mg)O \cdot Cr_2O_3$, які практично не приймають участі в видаленні вуглецю. Отже кількість кисню, що визначається стехіометрією реакції окислення вуглецю, є недостатньою. Надлишок аргону

при стехіометричній витраті кисню, незважаючи на покращення умов процесу за рахунок зниження P_{CO} і інтенсифікації масообміну не забезпечує досягнення заданої міри зневуглецювання.

Таким чином, для ефективного зневуглецювання високохромистого розплаву протягом всього процесу потрібний надлишок кисню в дутті, щоб компенсувати його кількість (приблизно до 20 %, залежно від зниження вмісту вуглецю в металі і відповідно частки кисню в дутті), яка неминуче витрачається на окислення хрому.

Розведення кисню аргоном на початковій стадії процесу є неоправданим. На заключній стадії для ефективного зневуглецювання потрібний надлишок кисню в дутті.

2.3 Вплив шлаку на параметри процесу

При написанні константи рівноваги реакції окислення вуглецю оксидом хрому прийнято утворення шлаку, в якому вміст оксидів хрому вищий за межу його розчинності. Такий шлак знаходиться у рівновазі із зваженими в ньому кристалами оксиду хрому, активність якого в розчині, в результаті цього, дорівнює одиниці. Таке уявлення є широко поширеним [20, 21]. Проте, згідно діаграмі $CaO-CrO-Cr_2O_3-SiO_2$, що побудована по експериментальним даним [21], при вмісті CaO 35...50% в шлаку цієї системи розчин залишається рідким з температурою ліквідус 1400...1500 °C при вмісті оксидів CrO і Cr_2O_3 до 30% і більше. Ці результати було підтверджено експериментально авторами [22].

Тому слід визнати помилковим уявлення про те, що в процесах виплавки й рафінування неіржавіючої сталі шлак завжди насичений оксидами хрому, і активність їх дорівнює одиниці. Отже в рівнянні константи рівноваги (4), яка лежить в основі теорії процесів окислення вуглецю і хрому при плавці і рафінуванні неіржавіючої сталі, необхідно враховувати активність оксидів хрому. Отже рівняння (4) слід записати так:

$$\lg K = \lg \frac{[\%Cr]^{3/4} p_{CO}}{[\%C] f_C a_{Cr_3O_4}^{1/4}} = -\frac{11520}{T} + 7,64. \quad (26)$$

З рівняння витікає, що досить великим є в плив температури і p_{CO} .

Відношення $\frac{[\%Cr]^{3/4} p_{CO}}{[\%C] f_C K}$ в реальних умовах рафінування неіржавіючої сталі характеризує ступінь вигару хрому і можливість отримання низького вмісту вуглецю при високому вмісті хрому в неіржавіючій сталі. Для вивчення залежності цього показника від активності оксидів хрому шлаку в промислових умовах, в роботі [20] використовували результати контролю рафінування дослідних плавок нержавіючої сталі.

Результати контролю дослідних плавок з вмістом Cr_2O_3 в шлаку не більше 25% показані на рис. 2.5. Активність Cr_3O_4 приймалася такою, що дорівнює мольній частці Cr_2O_3 в шлаку. Згідно з [20], таке припущення в першому наближенні припустиме і не викликає значної помилки. При цьому враховано, що вміст Cr_2O_3 в шлаку за даними хімічного аналізу визначалося методом перерахунку загальної концентрації катіонів хрому.

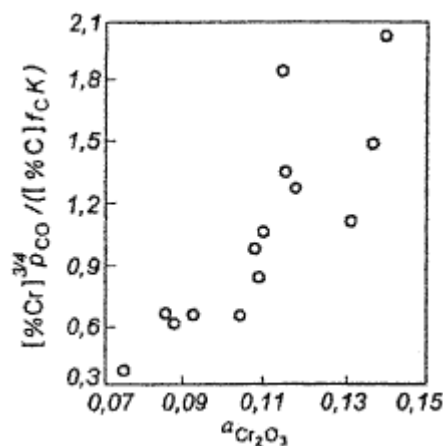


Рисунок 2.5 – Вплив активності Cr_2O_3 на показник відношення концентрації хрому ті вуглецю в процесі ГКР [1]

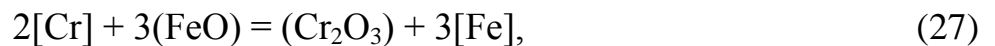
Як видно з рис.2.5, із збільшенням активності оксидів хрому показник відношення вмісту хрому і вуглецю в металі суттєво зростає. Наявність залежності дозволяє встановити, що при вмісті Cr_2O_3 в шлаку виплавки і

рафінування неіржавіючої сталі приблизно до 25% оксиди хрому знаходяться в рідкому шлаку в розчині. Отже їхню активність необхідно враховувати при термодинамічних розрахунках.

При вмісті Cr_2O_3 більше 25-27% (мас.) зв'язок між активністю (вмістом) Cr_2O_3 в шлаку і величиною обраного показника не знайдена, що можна пояснити виділенням частини оксидів хрому в шлаку з розчину у вигляді кристалічної дисперсної фази.

При наявності високохромистого шлаку окислення вуглецю протікає за участю оксидів хрому, що визначає зв'язок між концентраціями цих елементів. Тому важливе значення має можливість збільшити величину відношення $[\%Cr]/[\%C]$.

Дослідження [Шифрин]) показали, що крім процесів прямого окислення елементів розплаву за реакцією $[Me] + x/2 \{O_2\} = (MeO_x)$ має місце перерозподіл кисню між оксидами розплаву:



З аналізу рівнянь (27) і (29) коефіцієнт розподілу хрому в системі метал-шлак, пропорціональний окисленості шлаку і тим вище, чим більше коефіцієнт розподілу марганцю.

2.4 Висновки

Окислення хрому і вуглецю при виробництві неіржавіючої сталі в агрегаті ГКР є пов'язаними процесами. Залежно від умов більшу хімічну спорідненість до кисню може мати або хром, або вуглець. Отже хром може обмежувати можливість окислення вуглецю, що суттєво ускладнює виробництво сталі з особонизькою концентрацією вуглецю. Тому важливим є

завдання забезпечити умови для глибокого зневуглецювання розплаву при мінімальному окисленні хрому.

Встановлено, що в результаті зневуглецювання високолегованого розплаву можна отримати необхідний кінцевий вміст вуглецю при тим меншій температурі ванни, чим нижче парціальний тиск оксиду вуглецю в бульбашках, що утворюються. При цьому до певних концентрацій вуглецю, які залежать в першу чергу від температури металу, продувка ванни без істотних втрат хрому може вестися чистим киснем.

Важливим чинником є окисленість металу. Рівень розчиненого в металі кисню впливає на кінетику окислення вуглецю та ефективність використання інертного газу та газоподібного кисню.

Навіть при надлишку аргону не вдається досягнути повного використання кисню дуття на окислення вуглецю. Частина кисню витрачається на утворення твердих Cr_2O_3 , $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, $(\text{Fe,Cr})\text{O}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, $(\text{Fe,Mg})\text{O}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, які практично не приймають участі в видаленні вуглецю. Отже кількість кисню, що визначається стехіометрією реакції окислення вуглецю, є недостатньою. Надлишок аргону при стехіометричній витраті кисню, незважаючи на покращення умов процесу за рахунок зниження P_{CO} і інтенсифікації масообміну не забезпечує досягнення заданої міри зневуглецювання. Таким чином, для ефективного зневуглецювання високохромистого розплаву протягом всього процесу потрібний надлишок кисню в дутті приблизно на 20 %. Розведення кисню аргонем на початковій стадії процесу є неоправданим. На заключній стадії для ефективного зневуглецювання потрібний надлишок кисню в дутті.

При наявності високохромистого шлаку окислення вуглецю протікає також за участю оксидів хрому. Коефіцієнт розподілу хрому в системі метал-шлак пропорціональний окисленості шлаку і тим вище, чим більше коефіцієнт розподілу марганцю.

3 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СТАЛІ В АГРЕГАТІ ГКР

3.1 Виплавка напівпродукту для агрегату ГКР

В роботі [23] досліджено технологію виплавки напівпродукту для агрегату ГКР. Показано, що при виплавлянні високохромистого напівпродукту в ДСП під малоосновними шлаками марганець є сильним регулятором окисленості металевої ванни і при вмісті в розплаві більше 0,7% здатний частково блокувати хром від окислення. На основі отриманих результатів автори запропонували раціональну шихтовку напівпродукту, що включають введення у склад металошихти відходів марганцовистих сталей до 40 кг/т.

Ті ж автори показали негативний вплив використання кисню для інтенсифікації процесу плавлення на ТЕП процесу. Використання кремнійвмісних матеріалів для відновлення хрому в шлаку оказалось неефективним через низьку основність пічного шлаку, значної тривалості процесу розкислення і, головне, через неприпустимість збільшення вмісту кремнію в розплаві більше 0,20-0,25%.

Розроблено і упроваджено у виробництво спосіб розкислення хромистого шлаку напівпродукту, в якому визначені й уточнені фракційний склад і умови присадки в ківш до випуску плавки вуглецьвмісних матеріалів. При цьому за рахунок енергії струменя, що падає, йде інтенсивне перемішування системи метал-шлак-вуглецьвмісний розкисник, що дозволяє протягом 4-5 хв знизити вміст Cr_2O_3 в шлаку з 15-20% до 4,0-8,0% без зниження його основності, при цьому вміст вуглецю в розплаві не перевищує 0,05%.

У процесі взаємодії вуглецю зі шлаком перенесення відновлених елементів здійснюється, як видно, шляхом розчинення в корольках металу і наступного розчинення корольків в розплаві. Так, хімічний склад корольків металу і розплав (проміжний ківш, X18H10) становив:

Елемент	C	Cr
Корольки	1,21	18,07
Металева ванна	1,05	17,28

3.2 Технологія виплавки сталі в конвертері ГКР

Існуюча технологія виробництва сталей типу X18H10 способом ГКР передбачала заливку в конвертер напівпродукту з вмістом хрому в марочних межах 17,0-19,0% і використання в якості регулятора температури власних відходів або відходів вуглецевих марок сталей. Запропонована технологія [23], яка дозволяє знизити вміст хрому в біляфурменній зоні на початковому етапі кисневої продувки, яка полягає в заливанні в конвертер напівпродукту з вмістом хрому 12,0-13,5% і використанням в якості регулятора температури високовуглецевого ферохрому ФХ800, який вводиться до заливки в кількості, що забезпечує вміст хрому в металі 17-19%.

Хімічний аналіз проб металу, що відбиралися з конвертерної ванни за допомогою пристрою «Термопроб» з періодичністю 2 хв, показав, що розчинення твердих присадок відбувалося протягом 10-12 хв. Протягом цього часу вміст хрому в околорурменній зоні визначається вмістом хрому в напівпродукті. З даних рис. 3.1 і табл. 3.1 випливає, що використання ФХ800 в якості регулятора температури розплаву дозволяє знизити угар хрому, збільшити ступінь використання кисню на зневуглюцювання.

Таблиця 3.1 – Порівняльний аналіз показників процесу зневуглюцювання розплаву типу 18-10 при використанні різних видів охолоджувачів

Параметр	$[C]_н$	$[C]_к$	I_{O_2}	V_C	$[Cr]_н$	$\eta^C_{O_2}$	Q_{O_2}	$\Delta[Cr]$	$M_{охл}$	M_{CaO}
	%	%	нм ³ /т·хв	%/хв	%расч	%	нм ³ /т	%	кг/т	кг/т
Відходи										
Б-26	1,21	0,26	0,951	0,0408	17,89	39,95	22,06	2,57	80,0	41,0
ФХ800	1,22	0,23	0,811	0,0392	17,84	48,4	20,51	2,30	84,8	41,2

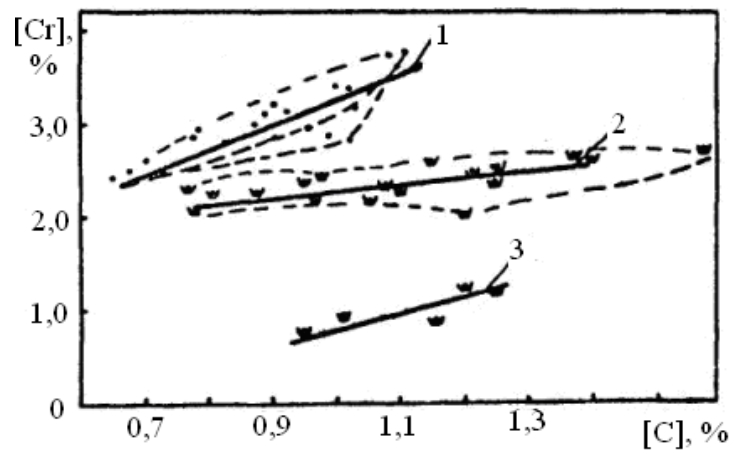


Рисунок 3.1 – Залежність виходу хрому в I періоді продувки розплаву типу X18H10 від кількості окисленого вуглецю для різних охолоджувачів і вмісту вуглецю наприкінці продувки: [C] – 0,20-0,25%: 1 – брухт Б-26; 2 – ФХ800; [C] – 0,50%: 3 – ФХ800

Вирішальний вплив на величину η оказує температура напівпродукту, початковий вміст вуглецю в розплаві та інтенсивність подачі кисню, а вихар хрому визначається всіма факторами крім I_{O_2} .

Шляхом прямих замірів активності кисню в розплаві після розкислення феросиліцієм, а також шляхом термодинамічних розрахунків активності кисню в розплаві, рівноважної з кремнієм, показано, що в умовах продувки аргоном фактична активність кисню в розплаві нижче розрахункової, що визначається кремнієм у всьому інтервалі значень останнього. Присутність в розплаві хімічного вакууму у вигляді бульбашки аргону дозволяє отримати досить глибоко розкислений метал при вмісті кремнію в розплаві 0,20%.

Показано, що протягом 3-4 хв після присадки ФС45 в умовах аргонної продувки з інтенсивністю 0,5-0,8 м³/т·хв вміст (Cr₂O₃) в шлаку знижується з 25-32 до 2,5-4,5%. При цьому активним показником завершеності відновних процесів може служити вміст кремнію в розплаві більше 0,20% при основності шлаку 0,9-1,1.

Показана неефективність використання феросилікохрому порівняно з феросиліцієм. Показано, що введення в конвертерну ванну після часткової присадки феросиліцію сплаву АК-19 (Si – 20%, Al – основа) в кількості 12,0-

16,0 кг/т дозволяє збільшити ступінь використання марганцю з 59,0 до 89,0-93,0%.

З урахування всього вище зазначеного, виплавка сталі в агрегаті ГКР може здійснюватися за такою технологією. Для раннього формування шлаку в агрегат присаджують шлакоутворюючі матеріали (вапно, доломіт, плавиковий шпат та ін.). Після цього в агрегат ГКР заливається рідкий напівпродукт з температурою 1560-1620 °С і вмістом вуглецю 1,3-2,0 %, марганцю – не більше 0,8 %, кремнію – не більше 0,5 %, хрому і нікелю – в межах марочного складу; сірки – не більше 0,03 %, фосфору – не більше 0,035 %.

Переду заливкою напівпродукту визначають масу металу в ковші, відбирають пробу на експрес-аналіз хімічного складу і вимірюють температуру. Для заливки рідкого напівпродукту агрегат нахиляють в сторону робочого майданчика на кут $50^{\circ} \pm 10$ від вертикальної осі. Після заливки агрегат повертають у вертикальне положення.

Процес аргоно-кисневого рафінування в агрегаті ГКР включає окисний, відновний періоди і період десульфурації. У якості енергоносіїв використовуються газоподібні кисень, аргон і азот. З метою економії аргону під час заливки і випуску металу, при відборі проб, вимірюванні температури та введення охолоджувачів продування аргоно-кисневою сумішшю припиняють, а через фурми подають азот або повітря під тиском від 0,5 до 0,6 МПа з витратою не більше 20 м³/хв.

Заміщення газових середовищ, підтримання співвідношень між киснем і інертними газами під час продування, а також підтримка заданої інтенсивності продувки здійснюється за допомогою автоматизованих пристроїв.

Після заливки напівпродукту агрегат ГКР встановлюється у вертикальне положення, через фурму подається кисень з сумарним витратою 0,8-1,1 м³/(т·хв) протягом 3-5 хв. Температура металу після закінчення першого ступеня продувки повинна бути не більше 1720° С, а концентрація

вуглецю 0,20-0,25 %.

При досягненні вказаної частки вуглецю переходять до другого етапу зневуглецювання з витратою кисню 0,7-0,75 м³/(т·хв) із співвідношенням O/Ar=3/1 протягом 5-7 хв. По закінченню етапу вимірюють температуру і відбирають пробу металу на експрес-аналіз хімічного складу без зупинки конвертера. Температура металу після закінчення другого етапу повинна бути не більше 1720 °С, масова частка вуглецю 0,06-0,08 %. За необхідності проводиться третій етап окисного періоду з витратою кисню 0,8-1,1 м³/(т·хв) із співвідношенням O/Ar=6/1 протягом 10-15 хв.

Після досягнення заданого вмісту вуглецю починають період відновлення. В конвертер додають розкисники – феросиліцій, алюміній і продувають сумішшю з співвідношенням O/Ar=6/1. Метал доводять до потрібного хімічного складу сталі за всіма елементами. Додають прокалений феромарганець або металевий марганець, низьковуглецевий ферохром та нікель. Після закінчення відновного періоду температура металу повинна бути від 1620 до 1700 °С.

При необхідності проводиться стадія десульфурзації. Для цього зливають 85-90 % шлаку. В агрегат додатково вводять 20-25 кг/т вапна, 0,4-0,6 кг/т плавикового шпату і 2-3 кг/т феросиліцію. Метал і шлак продувають газом не менше 5 хв.

Режими продувки приведені в табл. 2.1. Можливі більш плавні зміни складу газів з більшою кількістю етапів.

Таблиця 3.2 – Режим продувки сталі в агрегаті ГКР

Період продувки	Вміст вуглецю, %	O ₂ /Ar
Окисний	до 0,20...0,25	1/0
	від 0,20...0,25 до 0,06...0,08	1/3
	від 0,06...0,08 і нижче	1/6
Відновний	від 0,06...0,08 і нижче	1/6
Десульфурация	від 0,06...0,08 і нижче	1/6

Метал випускають в сталерозливний ківш з температурою футеровки 800-1200 °С. Ківш з металом направляють на позапічну обробку.

3.3 Використання азоту

Вартість інертного газу аргону на порядок більше, ніж азоту. Тому для заміни дорогого і дефіцитного аргону його замінюють азотом на ранніх стадіях окисного періоду продувки.

Так, дослідження продувки нержавіючого металу азото-кисневою сумішшю газів проводили в 100-тонному агрегаті АКР ВАТ «ЧМК» [25]. Аналіз повалочних плавок показав, що під час продування металу аргоно-кисневою сумішшю азот видаляється лише на першому етапі продувки. Надалі на інших етапах продувки вміст азоту в сталі практично не змінюється (рис. 3.3 а).

Продувку металу азото-кисневою сумішшю газів проводили тільки на першій ступені продувки. На наступних ступенях метал продували аргоно-кисневою сумішшю газів. Як видно з рис. 3.3 б, під час продування азотовмісною сумішшю газів, вміст азоту в металі спочатку зростає, а потім зменшується.

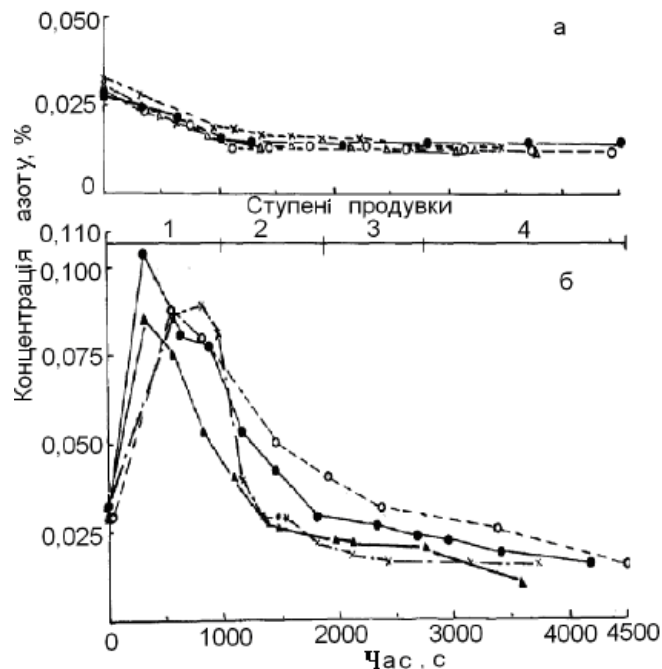


Рисунок 3.2 – Зміна концентрації азоту в металі при продувці нержавіючої сталі в агрегаті АКР аргоно-кисневим дуттям протягом цілої плавки (а) і азото-кисневою сумішшю газів на першому етапі продувки (б) [25]

Видалення азоту тільки на першому етапі під час продування аргоно-кисневою сумішшю пов'язано, імовірно, з тим, що вже в кінці першого етапу продувки фактичний вміст азоту в металі (0,013-0,015%) наближається до рівноважного (0,011-0,012 % в залежності від температури). На інших етапах продувки через менші витрати дуття і концентрації вуглецю в металі рівноважний вміст азоту стає вище фактичного і складає для 2-4 ступенів, відповідно, 0,020-0,027 %; 0,014-0,015 %; 0,014-0,016%. Тому вміст азоту в металі на цих етапах продувки практично не зменшується. Під час продування азото-кисневою сумішшю газів вміст азоту в металі на початку другого етапу продувки досить великий (0,075-0,080 %), тому, незважаючи на високе рівноважне значення (0,020-0,027 %), деазотація спостерігається.

Таким чином, результати досліджень [25] показали, що продування азото-кисневою сумішшю на першому етапі продувки практично не позначається на вмісті азоту в нержавіючій сталі. Концентрація азоту в кінці продувки незалежно від типу дуття складає 0,012-0,015 %, а середній вміст азоту в маркувальній пробі плавки, продутих азото- і аргоно-кисневим і тільки аргоно-кисневим дуттям становить, відповідно, 0,0296 і 0,0299 %.

Ця обставина дозволяє рекомендувати використання на першій ступені азото-кисневої продувки, що істотно скорочує затрати і позитивно позначається на зменшенні собівартості нержавіючої сталі.

Прийнято вважати, що при продувці високохромистого розплаву реакція $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3[\text{C}] = 3\text{CO} + 2[\text{Cr}]$ визначає значення температури, парціального тиску CO, а також відношення концентрацій вуглецю і хрому, при яких складаються умови для окислення вуглецю без окислення хрому. Згідно з цим пропонується режими продувки, які регламентують співвідношення між киснем і аргоном в дутті в залежності від концентрації вуглецю і хрому в розплаві заліза.

В процесі продувки при відповідній температурі фактичні значення p_{CO} нижче за рівноважні (рис. 3.3). Суцільна лінія показує розраховані значення парціального тиску CO по середнім об'ємам CO і Ar в відповідний період

продувки. Строкаті лінії розраховані з рівняння константи рівноваги для рівняння відновлення хрому вуглецем. Рівноважні значення p_{CO} розраховані для різних температур для розплаву з 18 % Cr і 9 % Ni.

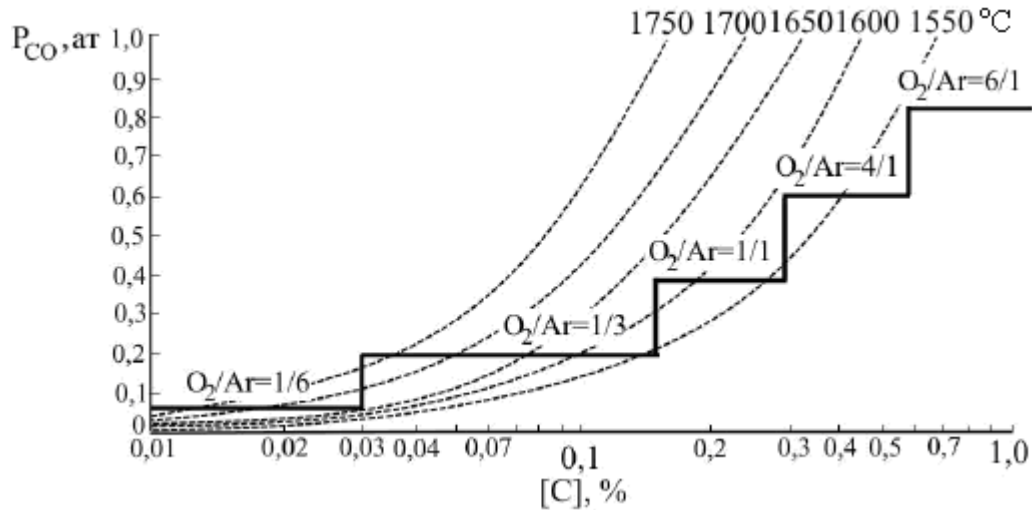
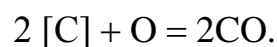
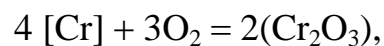


Рис. 3.3. Зміни парціального тиску CO в нержавіючій сталі при продувці в агрегаті ГКР (строкаті лінії – рівноважні значення, суцільна – фактичний тиск в середньому за період)

При цих умовах, згідно термодинамічним розрахункам, хром не повинен окислятися. Проте практика показує, що при продувці в агрегаті ГКР вміст хрому в металі знижується досить суттєво (йде його окислення; рис. 3.4). У результаті було змінено підхід до аналізу процесів окислення вуглецю і хрому при виробництві корозійностійкої сталі.

Процеси в агрегаті ГКР можна розглядати з урахуванням окислювально-відновного циклу. Згідно такого підходу в околофурменій зоні незалежно один від іншого проходять процеси окислення хрому і вуглецю:



В металевій ванні хром відновлюється вуглецем розплаву.

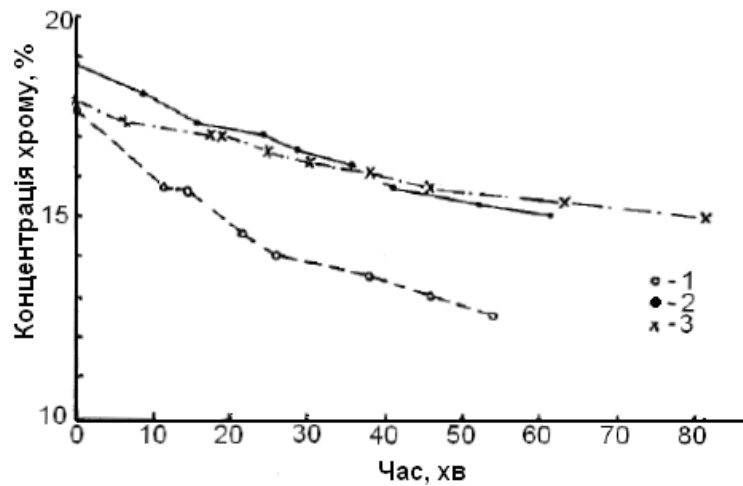


Рисунок 3.4 – Зміни концентрації хрому під час окисного періоду плавки (результати трьох плавків) [26]

Приведена схема передбачає протікання незалежних один від іншого процесів окислення вуглецю і хрому, а також часткове відновлення хрому вуглецем металу з спливаючих шлакових частинок. Залишковий вміст хрому залежить від співвідношення швидкостей окислення і відновлення хрому. Аргон знижує тиск в бульбашках CO, збільшуючи глибину та інтенсивність процесу зневуглецювання).

Кількість хрому, окислення якого йде поблизу місця зустрічі газового струменя з рідким розплавом ($\Delta[\text{Cr}]_p$), розраховували за стехіометричним співвідношенням, виходячи з кількості кисню, що поступає в рідкий метал; при цьому масу кисню, необхідну для окислення хрому, а також вуглецю, брали пропорційною їх мольній концентрації. У першому періоді продувки ($\text{O}_2/\text{Ar} = 6/1$), коли поряд з вуглецем і хромом окислюється частка кремнію і марганцю, із загального фактичних витрат кисню віднімали кількість кисню, необхідного для окислення цих елементів.

Кількість хрому, відновленого вуглецем розплаву ($\Delta[\text{Cr}]_в$), визначали по різниці між кількістю окисленого хрому ($\Delta[\text{Cr}]_p$) і фактичним ($\Delta[\text{Cr}]_ф$):

$$\Delta[\text{Cr}]_в = \Delta[\text{Cr}]_p - \Delta[\text{Cr}]_ф.$$

Окислення хрому в великій кількості в першому періоді продування можна пояснити низькою температурою металу на початку продувки (1520-1560 °С) і високою інтенсивністю продувки киснем.

При цьому кількість хрому, відновленого вуглецем металу, в порівнянні з іншими періодами продувки більше в 3-22 рази. Це обумовлено досить високим (0,6-2,0 %) вмістом вуглецю в розплаві.

Слід зазначити, що кількість фактично окисленого хрому в усі інші періоди продувки практично однакове (0,58-0,67 %). Кількість відновленого хрому в першому і останньому періодах продувки становить відповідно 2,86 і 0,13 %.

Результати дослідження підтверджують припущення про окислювально-відновний характер поведінки хрому в процесі ГКР і дозволяють по-іншому вирішувати питання організації дугтевого режиму.

В процесі ГКР корозійностійкої сталі дугтевий режим повинен ґрунтуватися на умові збереження термодинамічної можливості відновлення хрому з шлакових частинок вуглецем металу при даній температурі і парціальному тиску оксиду вуглецю.

Виконані розрахунки з використанням константи рівноваги реакції дозволяють визначити граничні умови, при яких можливе відновлення хрому в розплав.

На рис. 3.5 наведені дані для 1700 °С.

Використовуючи ці результати (наприклад, перетин, що відповідає змісту хрому в металі 18 %), можна визначити граничні умови протікання реакції в залежності від концентрації вуглецю і температури металу.

За наведеними на рис. 3.5 даними можна вважати, що в першому періоді продувки при $O_2/Ar = 6/1$ і $p_{CO} = 0,082$ МПа відновлення хрому відбувається при вмісті вуглецю в металі $>0,62\%$ (1550 °С), $> 0,42\%$ (1600 °С) і $>0,27\%$ (1650 °С). У цих умовах можливе значне поліпшення умов продувки, яку проводять до зазначених концентрацій вуглецю в металі без значних втрат хрому, вважаючи його часткове відновлення в метал.

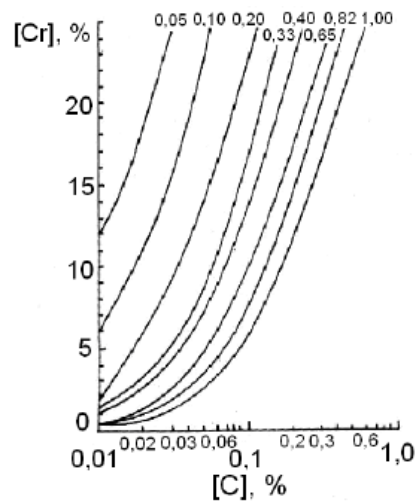


Рис. 3.5. Співвідношення рівноважних концентрацій вуглецю і хрому в нержавіючій сталі з 10% нікелю (цифри у кривих – p_{CO} , МПа)

На підставі результатів дослідження розроблено рекомендації зміни дуттєвого режиму у відповідні періоди продувки в сторону більш низьких концентрацій вуглецю, що при більшій частці кисню в дутті дозволяє інтенсифікувати процес продувки, скоротити тривалість плавки і збільшити стійкість футеровки агрегату ГКР.

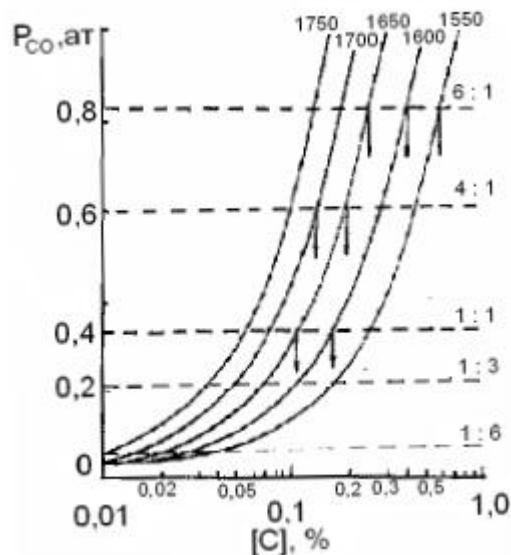


Рис. 3.6. Вихідні дані для визначення раціонального дуттєвого режиму продувки нержавіючої сталі в агрегаті ГКР (цифри у кривих – температура, °С)

3.4 Технологія продувки металу

Відомо, що суть процесу ГКР полягає в тому, що для видалення вуглецю до дуже низьких концентрацій з високолегованого розплаву при незначному окисненні хрому, необхідним є підвищення температури і зниження в системі парціального тиску оксиду вуглецю. Досягається це продувкою розплаву газовими сумішами з регульованим окислювальним потенціалом. Інертний газ, що подається в метал, знижує парціальний тиск оксиду вуглецю в газовому бульбашці і зміщує протікання останніх стадій окисної продувки в сторону особливо низьких концентрацій вуглецю.

Класична технологія продувки металу в агрегаті АКР включає короткочасні продувки тривалістю 10-20 хв з перервами між ними 3-5 хв для взяття проби металу і вимірювання температури. Після кожної зупинки продувки змінюють співвідношення в дугтя кисню і інертного газу і це співвідношення підтримують постійним протягом всього стадії окисної продувки.

Такий дугтєвий режим істотно збільшує тривалість процесу через зупинки продувки і пов'язані з цим перерви між ними, збільшує час плавки, а отже, знижує продуктивність агрегату. З цієї точки зору раціональною є продування газовою сумішшю з безперервною зміною частки кисню в період зневуглецювання відповідно до рівноваги системи хром-вуглець.

Співвідношення вмісту кисню і аргону в газо-кисневій суміші в конвертері АКР в інтервалі температур 1650-1750 °С визначали за такою залежністю [27]:

$$V_{O_2}/V_{Ar} = 9,75[C]^2 + 6,06[C] + 0,1.$$

На рис. 3.7 показана схема такого дугтєвого режиму в агрегаті ГКР, сопоставлена зі східчастою продувкою і повалкою агрегату після кожної окисної стадії.

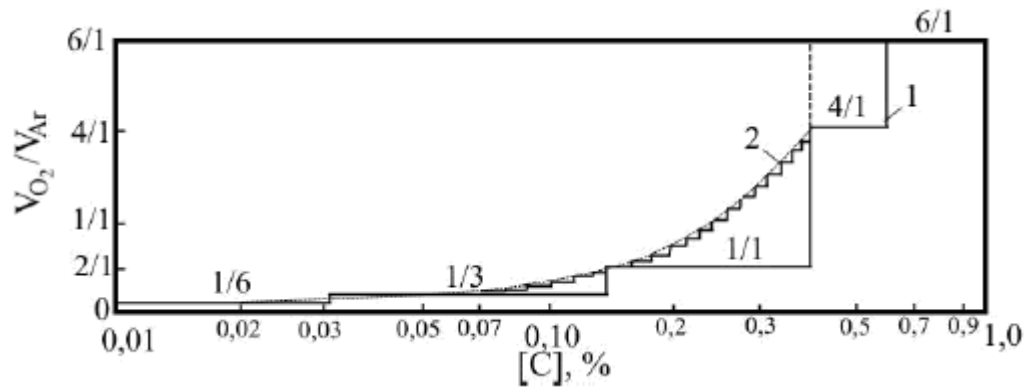


Рисунок 3.7 – Дуттєвий режим процесу АКР: 1 – східчастий з проміжними повалками, 2 – без повалок [27]

В інтервалі концентрацій вуглецю в металі (0,4...0,35)-0,1% швидкість окислення вуглецю досить велика і інерційність всієї системи регулювання витрати дуття не дозволяє змінювати співвідношення з більшою частотою. При змісті вуглецю в розплаві менше 0,1 % швидкість окислення вуглецю різко сповільнюється, що дає можливість ще більш плавно змінювати співвідношення в дуття кисню і аргону безперервно в процесі продувки без повалення і взяття проби металу за встановленою експериментально залежності.

Інтенсивність продувки в агрегаті АКР змінюється також, як і під час продування з проміжними повалками – від $1,4 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{хв})$ на початку до $0,4 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{хв})$ в кінці продувки при низькому вмісті вуглецю. Верхня межа інтенсивності обмежується можливістю викидів металу і шлаку з агрегату АКР, нижня – швидкістю протікання процесу окислення вуглецю. Температурний інтервал 1650-1750 °С термодинамічно обумовлює перевагу процесу окислення вуглецю при низьких його концентраціях над окисленням хрому. При більш низьких температурах ймовірно окислення хрому. Високі температури погіршують стійкість футеровки агрегату.

Ведення безперервного продування з плавною зміною співвідношення в дутті змістів кисню і газу дозволяє, не зупиняючи процесу газокисневого продувки високохромистих сталей, окисляти вуглець без помітного окислення хрому. При цьому істотно скорочується цикл плавки як за рахунок

усунення витрат часу на проміжні повалення, так і за рахунок зменшення тривалості дуття. Остання обставина пов'язана з тим, що металева ванна має велику інерцію і після кожної зупинки продувки потрібен час для додання їй циркуляційного руху.

Технологія продувки металу в агрегаті АКР без проміжних повалок забезпечує скорочення періоду продувки і плавки в цілому на 17 хв, що дозволяє скоротити тривалість плавки в середньому на 20 %.

За аналогією, технологія продувки металу в агрегаті ГКР може бути представлена такою схемою (рис. 3.8).

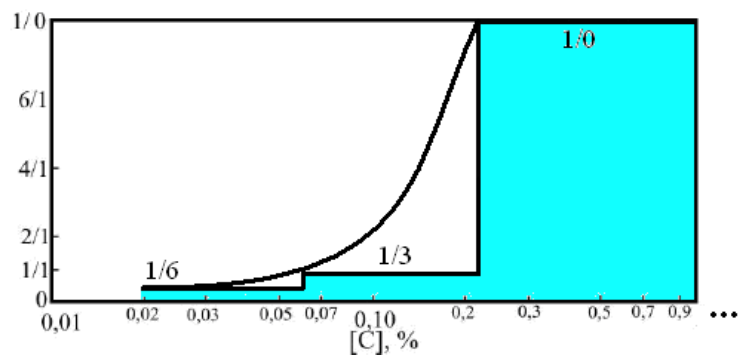


Рисунок 3.8 – Дугтевий режим процесу ГКР

3.5 Шлаковий режим

Однією з проблем при виробництві нержавіючої сталі є шлаковий режим процесу. Складність полягає в тому, що при виплавці нержавіючого металу частина хрому окислюється і переходить в шлак у вигляді оксидів хрому. Це різко збільшує температуру плавлення і в'язкість шлаку (рис 3.9), погіршує його рафінувальні властивості і, як наслідок, якість металу. Основними компонентами шлаку при виплавці нержавіючої сталі є оксиди кальцію, кремнію та хрому.

Крім того, в процесі виплавки в шлак надходить FeO, а також MgO і Al₂O₃ з футеровки. Таким чином, шлаки виробництва нержавіючої сталі являють собою систему, що складається як мінімум з 6-7 компонентів, зміст яких протягом процесу змінюється в дуже широких межах. Ця обставина при розробці технології виплавки нержавіючої сталі в агрегаті ГКР визначило

необхідність вивчення основних фізичних властивостей хромвмісних шлаків.

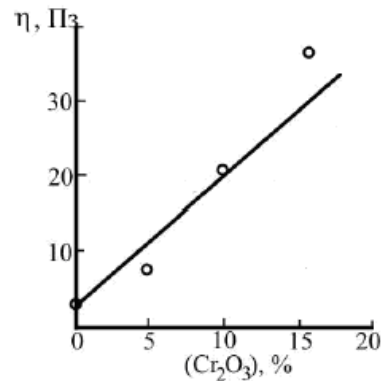


Рисунок 3.9 – В'язкість системи CaO-SiO₂-Cr₂O₃ при 1550 °C
(хімічний склад шлаків, %: CaO – 31-40, SiO₂ – 21-26, Cr₂O₃ – 18-22,
MgO – 9-13, Al₂O₃ – 2,5-5,5 і FeO – 3,5-6,5) [28]

В роботі [28] були вивчені шлаки наступного хімічного складу, %: CaO – 30-54; SiO₂ – 5-10; Cr₂O₃ – 0-15; MgO – 1,7-3,0; Al₂O₃ – 1,5-5,0; Fe₂O₃ – 15-24; CaF₂ – 7,5-37,5. Відзначається, що шлаки з 10 % Cr₂O₃ при температурах експерименту не досягали гомогенного стану, а в'язкість шлаків з 15 % оксидів хрому заміряти не вдалося. Оксиди хрому суттєво збільшують в'язкість шлаків. Відзначається, що в основному середовищі Cr₂O₃ володіє селективною спорідненістю до FeO і може давати стійкі хроміти типу FeO·Cr₂O₃ з температурою плавлення вище 2000 °C.

Виконані в роботі [28] дослідження дозволили локалізувати низькотемпературну область шлаків таким складом: CaO – 40-55 %, SiO₂ – 35-50 %, Cr₂O₃ – 5-15 %, в межах якого температури ліквідус лежать в діапазоні 1400-1690 °C. Ця область може розглядатися в як базова для розробки оптимального складу шлакоутворювачів.

3.6 Методи контролю вмісту вуглецю

Основна перевага процесів конвертерного типу полягає в їхній швидкості, але водночас це є фактором, що ускладнює управління плавкою.

В ході продувки оператор, ведучий плавку, не має відомостей про склад і температуру ванни. Для цього треба припинити продувку, перевести агрегат в горизонтальне положення, відібрати пробу металу і виміряти його температуру. Тривалість цих операцій і очікування результату аналізу порівнянна з тривалістю продувки і значно збільшує загальний час плавки. Разом з тим, швидкість окислення вуглецю настільки велика, що визначення закінчення продувки стає серйозною проблемою, для вирішення якої необхідно мати всю можливу інформацію про процеси, що протікають в конвертерні.

Більш перспективним є динамічне управління конвертерної плавкою, яке враховує поточну інформацію про процес, одержувану безпосередньо вимірюванням основних або непрямих параметрів. Це дозволяє своєчасно регулювати протікання окислювальних процесів.

Упорядкування динамічної моделі управління ходом процесу є складним завданням, так як необхідно контролювати велику кількість вхідних і вихідних параметрів. У зв'язку з цим використовують різні методи отримання інформації за різними параметрами процесу. В даний час випробувані в промислових умовах такі методи:

- контроль вмісту вуглецю в металі за складом і кількістю газів, що відходять.

- контроль температури металу і змісту в ньому вуглецю шляхом дискретних вимірювань за допомогою допоміжних фурм-зондів, що вводять в агрегат без зупинки продувки і повалення агрегату конвертерного типу.

Групою дослідників розроблена система автоматичного визначення вмісту вуглецю в металі по зміні тиску газів, що відходять [30]. Є дані про систему автоматичного управління плавкою Automelt. Система виконує безперервний аналіз газів, що відходять і по ньому визначає швидкість вигорання вуглецю. Цей метод зарекомендував себе в промислових умовах як швидкий, чутливий і досить надійний.

Поточний вміст вуглецю в металі і швидкість його видалення з

металевої ванни можуть бути визначені, якщо відомі склад і кількість газів, що виходять з конвертера. У конвертерних цехах реалізація цього методу забезпечується тим, що всі конвертери забезпечені пристроями для збору, відведення та очищення газів, що відходять. Якщо скласти баланс вуглецю, то знаючи кількість вуглецю, внесеного в систему, і того, що покинув ванну, можна знайти масу залишку вуглецю у ванні і визначити його процентний вміст.

Аналізуючи перераховані вище методи контролю вмісту вуглецю в металі, можна встановити, що при виплавці нержавіючої сталі в агрегаті ГКР, найбільш підходящим є метод контролю вмісту вуглецю в металі по газам, що відходять з агрегату. Це пов'язано з тим, що на відміну від киснево-конвертерного процесу, тут відомі точний склад металу на початку продувки – напівпродукту, виплавленого в дуговій електропечі, і його маса.

3.7 Висновки

Процес рафінування сталі в агрегаті ГКР включає окисний, відновний періоди і період десульфурзації. Окисний період для кращого видалення вуглецю складається з двох етапів з різним співвідношенням O_2/Ar (1 – 1/0, 2 – 1/3) та витратою кисню (1 – 0,8-1,1 $m^3/(t \cdot xv)$, 2 – 0,7-0,75 $m^3/(t \cdot xv)$). Встановлено оптимальний режим продувки сталі в агрегаті ГКР.

Продування азото-кисневою сумішшю на першому етапі продувки практично не позначається на вмісті азоту в нержавіючої сталі.

Окислення хрому в великій кількості в першому періоді продування можна пояснити низькою температурою металу на початку продувки (1520-1560 °С) і високою інтенсивністю продувки киснем. При цьому кількість хрому, відновленого вуглецем металу, в порівнянні з іншими періодами продувки більше в 3-22 рази. Це обумовлено досить високим (0,6-2,0 %) вмістом вуглецю в розплаві.

Знайдено, що в першому періоді продувки при $O_2/Ar = 1/0$ і $p_{CO} = 0,082$ МПа відновлення хрому відбувається при вмісті вуглецю в металі $>0,62\%$

(1550 °C), > 0,42% (1600 °C) і >0,27% (1650 °C). У цих умовах можливе значне поліпшення умов продувки, яку проводять до зазначених концентрацій вуглецю в металі без значних втрат хрому, вважаючи його часткове відновлення в метал.

Для зниження негативного впливу оксидів хрому на характеристики шлаку, було обмежено їхній склад наступними значеннями: CaO – 40-55 %, SiO₂ – 35-50 %, Cr₂O₃ – 5-15 %, для яких температури ліквідус лежать в діапазоні 1400-1690°C. Ця область може розглядатися як базова для розробки оптимального складу шлакоутворювачів.

ВИСНОВКИ

В роботі розглянуто теоретичні та практичні аспекти отримання сталей в агрегаті ГКР. Проведено термодинамічний аналіз умов видалення вуглецю при зменшеному окисленні хрому, проаналізовано фактори, що впливають на цей процес. Оцінено можливості знизити витрати аргону без впливу на якість металу, що виплавляється.

Знайдено, що окислення хрому і вуглецю при виробництві нержавіючої сталі в агрегаті ГКР є пов'язаними процесами. Залежно від умов більшу хімічну спорідненість до кисню може мати або хром, або вуглець. Отже хром може обмежувати можливість окислення вуглецю, що суттєво ускладнює виробництво сталі з особонизькою концентрацією вуглецю.

Встановлено, що до певних концентрацій вуглецю, які залежать в першу чергу від температури металу, продувка ванни без істотних втрат хрому може вестися чистим киснем.

Важливим чинником є окисленість металу. Рівень розчиненого в металі кисню впливає на кінетику окислення вуглецю та ефективність використання інертного газу та газоподібного кисню.

Знайдено, що кількість кисню, що визначається стехіометрією реакції окислення вуглецю, є недостатньою. Надлишок аргону при стехіометричній витраті кисню, незважаючи на покращення умов процесу за рахунок зниження P_{CO} і інтенсифікації масообміну не забезпечує досягнення заданої міри знеуглецювання. Таким чином, для ефективного знеуглецювання високохромистого розплаву протягом всього процесу потрібний надлишок кисню в дутті приблизно на 20 %. Розведення кисню аргонem на початковій стадії процесу є неоправданим. На заключній стадії для ефективного знеуглецювання потрібний надлишок кисню в дутті.

При наявності високохромистого шлаку окислення вуглецю протікає також за участю оксидів хрому. Коефіцієнт розподілу хрому в системі метал-шлак пропорціональний окисленості шлаку і тим вище, чим більше

коефіцієнт розподілу марганцю.

На відміну від стандартної технології, для агрегату ГКР пропонується використовувати напівпродукт із зменшеним вмістом хрому (12-13 % замість 16-18 %) із подальшим додаванням в ванну високовуглецевого ферохрому ФХ800.

З результатами аналізу теоретичних та промислових даних зроблено висновок про оптимальний режим продувки металу.

У якості відновників хрому зі шлаку у відновний період пропонується використання феросиліцію ФС65 та алюмінію АК-19.

Технологія дозволяє використовувати на початковому етапі продувки азоту замість аргону.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 Зборщик А.М. *Металлургия стали : конспект лекций*. Донецк : ДонНТУ, 2008. 238 с.
- 2 Поволоцкий Д. Я., Гудим Ю. А *Производство нержавеющей стали*. Челябинск: ЮУрГУ, 1998. 236 с.
- 3 Пантейков С. П. *Технология комбинированной продувки кислородом сверху и неактивными газами через днище в конвертерах: направления проведения научных исследований*. *Бюллетень «Черная металлургия»*. 2017. № 7. С.55-65.
- 4 *Высококачественная сталь: использование газокислородных технологий* : веб сторінка <http://uaprom.info/> дата звернення 27.09.2019
- 5 Шульга В.О. *Исследование условий эксплуатации огнеупорной футеровки конвертера*. *Технологический аудит и резервы производства*. 2013. №6/5(14). С.6-8.
- 6 Смирнов А.Н. *Конвертируемый металл* : веб-сторінка. URL steelcast.ru/ld-process.
- 7 www.metalltek.com/sites/default/files/tekbulletin_apr_2010.pdf : веб-сторінка. Дата звернення 12.10.2019.
- 8 Колпаков, В. С., Зинченко С. Д. *Производство стали комбинированными процессами с подачей кислорода сверху и нейтральных газов снизу*. *Бюллетень «Черная металлургия»*. 1987. № 17. С. 17-27.
- 9 Каплан В.Н., Вакула В.С., Садовник Ю.В., Ян Х. *Внедрение автоматизированных технологических комплексов конвертеров ГКР для производства коррозионностойких сталей на металлургических предприятиях КНР*. *Металл и литье Украины*, 2009, №1-2, с.41-42.
- 10 Нефедов Ю.А., Рабинович А.В., Садовник Ю.В. *Газокислородное рафинирование – универсальный метод выплавки высококачественных сталей, сплавов и ферросплавов* / *Сучасна металургія: проблеми та рішення* : міжнар. науково-практ. конф. Дніпропетровськ, 2015. С.302-307.

11 Нефедов Ю.А., Садовник Ю.В., Лысаков А.В. 25 лет спустя. *Металлургическая горнорудная промышленность*, 2013, №1, с.21-22.

12 Нефедов Ю. А., Рабинович А. В., Садовник Ю. В. Разработка и промышленное освоение технологии выплавки коррозионностойких сталей методом газокислородного рафинирования (ГКР). *Современные проблемы металлургии*. Днепропетровск: Системные технологии. 1999. С.112-132.

13 Nakamura Y., Ohno T., Segawa K. *Procc. ICSTTIS, Suppl. Trans. ISIJ*. 1971. Vol. 11. P.456-459.

14 Баптизманский В. И., Величко А. Г., Шибко А. В. Дутьевые устройства кислородных конвертеров. *Бюллетень «Черная металлургия»*. 1987. № 6. С. 2-15.

15 Emi T. *Steelmaking Technology for the Last 100 Years: Toward Highly Efficient Mass-Production Systems for High-Quality Steels. Tetsu-to-Hagane*. 2014. No. 100(1). P. 31-58.

16 Поволоцкий Д.Я. Физико-химические процессы рафинирования высокохромистого металлического расплава при производстве нержавеющей стали. *Вестник ЮУрГУ. серия «Металлургия»*. 2007. №13. вып.8, с.11-14.

17 Разработка малоникелевой коррозионно-стойкой стали для литья и технология её производства методом газокислородного рафинирования / Ю. Н. Таран, Ю. А. и др. *Проблемы спец. электрометаллургии*. 1995. № 4. С.54-57.

18 Исследование возможности уменьшения содержания никеля в стали типа X18H10 при сохранении её технологической пластичности. / А. В. Рабинович и др. *Сталь*. 2002. № 6. С. 75-77.

19 Шнееров Я.А., Гурский Г.А., Смоктий В.В. Донная продувка металла кислородом в конвертере. Москва : Черметинформация, 1976. Сер.6. Вып.5. 20 с.

20 Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов / Садовник и др. *Физико-химические закономерности*

обезуглероживания высокохромистых и хромомарганцевых расплавов газоокислородными смесями. С.100-111.

21 Дунь Ч.П., Женьмин Г., Юйюу Ж., Брюкнер К. Модернизация конвертеров для выплавки коррозионностойких сталей на заводе компании Taishan Iron & Steel Co., Китай. *Металлургическое производство и технология*, 2014. №2. С. 22-31.

22 Поволоцкий Д.Я. Физико-химические процессы рафинирования высокохромистого металлического расплава при производстве нержавеющей стали. *Вестник ЮУрГУ. Сер. Metallургия*. 2007. №13. 11-14.

23 Отрощенко В. Замена для мартена. Новая технология газоокислородного рафинирования. *Металл бюллетень. Украина*. 2004. №9.

24 Ghosh A., Murthy G.V.R. *Trans. ISIJ*. 1986. No.7. P. 629-637.

25 Поволоцкий Д.Я., Зырянов С.В. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1995. №7. С.16-19.

26 Поволоцкий Д.Я., Гудим Ю.А. Производство нержавеющей стали. Челябинск : ЮУрГУ, 1988. 236 с.

27 Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Ф. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. Москва : Металлургия, 1987. 271 с.

28 Поволоцкий Д.Я., Рошин В.Е., Мальков Н.В. ЭлектрOMETаллургия стали и ферросплавов. Москва : Металлургия, 1995. 592 с.

29 Villiers Y., Muan A. *Journal of American Ceramic Society*. 1992. Vol. 6, No.6. P.1333-1341.

30 Xiao Y., Hollara L. *ISIJ Intern*. 1993. Vol.3, No.1. P.66-74.

31 Нефедов Ю.А., Садовник Ю.В., Ян Ху. Инновационная технология производства коррозионностойких сталей методом кислородного рафинирования (ГКР) внедренная на отечественных и китайских предприятиях. Сучасна металургія: проблеми та рішення : зб. доповідей і тези Міжнародної наук.-практ. конф. (9-11 грудня 2015 р., Дніпропетровськ, Україна) : Дніпропетровськ : НМетАУ. 2015. С.210-213.

32 Повышение технико-экономических показателей эксплуатации конвертера газокислородного рафинирования / Старшиков Р. В. и др. *Сталь*. 2012. №9. С. 25-26.

33 Пройдак Ю.С. Конвертерный метод производства коррозионностойких сталей (процесс ГКР). *МеталлИнформ*. 2007. №24-25. С.10.

34 Технологические аспекты управления процессом обезуглероживания высокохромистого расплава. / Бровко О.Д. и др. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2005. №6. С.18-19

35. Шульга В.О., Король Л.Н., Кнохин В.Г. Освоение технологии производства стали 10X13Г12БС2Н2Д2. *Сталь*. 2003. №8. С.28-31