

Лекция № 6

- * Этапы производства стали
- * Схема современных технологических процессов производства стали
- * Конвертерное производство стали

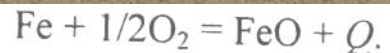
Этапы производства стали

В настоящее время сталь является основным видом конструкционного металла, применяемым для создания современной техники. Это объясняется тем, что сталь обладает высокими прочностью и износостойкостью, хорошо сохраняет приданную форму в изделиях, сравнительно легко поддается различным видам обработки. Этими механическими и технологическими свойствами обладают немногие конструкционные материалы. Кроме того, основной компонент стали железо является широко распространенным элементом в земной коре.

Сущностью любого металлургического передела чугуна в сталь является снижение содержания углерода и примесей путем их избирательного окисления и перевода в шлак и газы в процессе плавки. Содержание углерода и примесей в стали значительно ниже, чем в чугуне. В процессе плавки стали происходит взаимодействие между металлической, шлаковой и газовой фазами и футеровкой плавильного агрегата, различными по агрегатному состоянию и химическому составу. В результате этого взаимодействия осуществляется переход химических элементов из одной фазы в другую. Обменные процессы сопровождаются химическими превращениями, главным образом на границе металлической фазы со шлаком.

Металлическая фаза состоит из расплава химических элементов, шлаковая – из расплава оксидов и их соединений. Поэтому переход элемента из одной фазы в другую возможен только при протекании химической реакции образования или восстановления оксида. Так как примеси по своим физико-химическим свойствам различны, то для их удаления в плавильном агрегате создают определенные условия.

Поскольку в наибольшем количестве в чугунах содержится железо, то оно окисляется в первую очередь при взаимодействии чугуна с кислородом в сталеплавильной печи:



Одновременно с железом окисляются Si, P, C, Mn и др. Образующийся оксид железа при высоких температурах отдает свой кислород более активным элементам - примесям в чугунах, окисляя их:



Чем больше оксида железа содержится в жидком металле, тем активнее окисляются примеси. Для ускорения окисления примесей в сталеплавильную ванну добавляют железную руду, окалину, содержащие много оксидов железа. Таким образом, основное количество примесей окисляется за счет кислорода содержащегося в оксиде железа.

Скорость окисления примесей зависит не только от их концентрации, но и от температуры металла и подчиняется принципу Ле Шателье, в соответствии с которым химические реакции, выделяющие теплоту, протекают интенсивнее при более низких температурах или при некотором понижении температуры, а реакции, поглощающие теплоту, протекают активнее при высоких температурах или при некотором повышении температуры. Поэтому в начале плавки, когда температуре металла невысока, интенсивнее идут процессы окисления кремния, фосфора, марганца, протекающие с выделением теплоты, а углерод интенсивно окисляется только при высокой температуре металла (в середине и конце плавки).

После расплавления шихты в сталеплавильной печи образуются две несмешивающиеся среды: жидкий металл и шлак. Шлак представляет собой сплав оксидов с незначительным содержанием сульфидов. Образование шлака связано с окислением элементов металлической фазы во время плавки и образованием различных оксидов с меньшей плотностью, чем металл, и собирающихся на его поверхности. В соответствии с законом определения (закон Нернста), если какое либо вещество растворяется в двух соприкасающихся, но несмешивающихся жидкостях, то распределение вещества между этими жидкостями происходит до установления определенного соотношения (константанты распределения), постоянного для данной температуры. Поэтому большинство компонентов (Mn, Si, P, S) и их соединения, растворимые в жидком металле и шлаке, будут распределяться между металлом и шлаком

Нерастворимые соединения в зависимости от плотности будут переходить либо в шлак, либо в металл. Изменяя состав шлака, можно менять соотношение между количеством примесей в металле и шлаке так, что нежелательные примеси будут удаляться из металла в шлак. Убирая шлак с поверхности металла и наводя новый путем подачи флюса требуемого состава, можно удалять вредные примеси (серу, фосфор) из металла. Поэтому регулирование состава шлака с помощью флюсов является одним из основных путей управления металлургическими процессами.

Процессы выплавки стали осуществляют в несколько этапов.

Первый этап - расплавление шихты и нагрев ванны жидкого металла. На этом этапе температура металла невысока; интенсивно происходят окисление железа, образование оксида железа и окисление примесей Si, P, Mn. Наиболее важная задача этого процесса - удаление фосфора. Для углубленного процесса удаления фосфора необходимо проведение плавки в основной печи, в которой можно использовать основной шлак, содержащий CaO. Такой $B = (\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)$ $B = (\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$ ю, т.е. способностью поглощать из металла и удерживать фосфор и серу.

Основность шлака регулируется в соответствии с температурой, и в конце мартеновской плавки она составляет $B=2,7...3$ и в кислородно-конвертерном процессе $B=3...4$. Фосфорный ангидрид образует с оксидом железа нестойкое соединение $(\text{FeO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Оксид кальция - более сильный основной оксид, чем оксид железа $2 | \text{P} | + 5(\text{FeO}) + 4(\text{CaO}) \leftrightarrow (4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + 5 | \text{Fe} |$ ах связывает ангидрид P_2O_3 , переводя его в шлак:

Реакция образования фосфорного ангидрида протекает с выделением теплоты, поэтому для удаления фосфора из металла необходимы невысокие температуры ванны металла и шлака. Для удаления фосфора из металла необходимо достаточное содержание в шлаке FeO , т.е. шлак должен обладать высокой окислительной способностью - передавать кислород металлу, находящемуся с ним в контакте. Окислительная способность шлака определяется активностью содержащихся в нем оксидов железа. Шлаки с высоким содержанием оксидов передают кислород металлу, а с низким способны извлекать его. Для повышения содержания FeO в шлаке в сталеплавильную ванну в этот период плавки добавляют окалину, железную руду, наводя железистый шлак. По мере удаления фосфора из металла в шлак содержание фосфора в нем возрастает. В соответствии с законом распределения удаление фосфора из металла замедляется. Поэтому для более полного удаления фосфора из металла с его зеркала убирают шлак, содержащий фосфор, и наводят новый с добавками CaO .

Второй этап - кипение металлической ванны - начинается по мере ее нагрева до более высоких, чем на первом этапе, температур. Более интенсивно протекает реакция окисления углерода, происходящая с поглощением теплоты. Для его окисления в металл вводят незначительное количество руды, окалины или вдувают кислород.

Образующийся в металле оксид железа реагирует с углеродом, а пузырьки оксида углерода CO выделяются из жидкого металла, вызывая кипение ванны. При кипении уменьшается содержание углерода в металле до требуемого, выравнивается температура по объему ванны, частично удаляются неметаллические включения, прилипающие к всплывающим пузырькам CO, а также газы, проникающие в пузырьки CO. Все это способствует повышению качества металла. Поэтому этап кипения ванны является главным в процессе выплавки.

В этот же период создаются условия для удаления серы из металла. Сера в стали находится в виде сульфида железа, который растворяется в основном шлаке. Чем выше температура, тем большее количество сульфида растворяется в шлаке, т.е. больше серы переходит в шлак. Сульфид железа, растворенный в шлаке, взаимодействует с оксидом кальция, также растворенным в шлаке. Эта же реакция протекает на границе металл - шлак между сульфидом в $(\text{FeS}) + (\text{CaO}) = (\text{CaS}) + (\text{FeO})$

Образующееся соединение растворимо в шлаке, но не растворяется в железе поэтому сера удаляется в шлак. Чем больше в шлаке оксида кальция и оксида железа, тем полнее удаляется из стали сера. Поэтому при плавке в основных печах можно занижать содержание углерода и серы, а также выплавлять сталь из шихты с повышенным содержанием серы. В сталеплавильных печах с кислой футеровкой нет условий для уменьшения количества фосфора и серы. Поэтому в кислых печах можно выплавлять сталь только из шихтовых материалов с низким содержанием серы и фосфора.

Третий этап - завершающий (раскисление стали) заключается в восстановлении оксида железа, растворенного в жидком металле. При плавке повышенное содержание кислорода в металле необходимо для окисления примесей, но в готовой стали кислород вредная примесь, так как понижает механические свойства стали, особенно при высоких температурах.

Сталь раскисляют двумя способами: осаждением и диффузией. Осаждающее раскисление осуществляют введением в жидкую сталь растворимых раскислителей (ферромарганца, ферросилиция, алюминия), которые в данных условиях обладают большим сродством к кислороду, чем железо. В результате восстанавливается железо и образуются соответствующие оксиды, которые имеют меньшую плотность, чем сталь и удаляются в шлак. Однако их часть может остаться в стали, что понижает ее свойства.

Диффузионное раскисление осуществляют насыщением шлака ферро раскислителями (на поверхность шлака). Раскислители, восстанавливая оксид железа, уменьшают его содержание в шлаке. Растворенный в стали оксид железа, начнет переходить в шлак. Образующиеся при таком способе раскисления оксиды остаются в шлаке, а восстановленное железо переходит в сталь, что уменьшает содержание в ней неметаллических включений и повышает ее качество.

При выплавке в кислой печи процесс плавки протекает при кислом шлаке поэтому количество оксидов железа и марганца в шлаке уменьшается в результате восстановления этих оксидов.

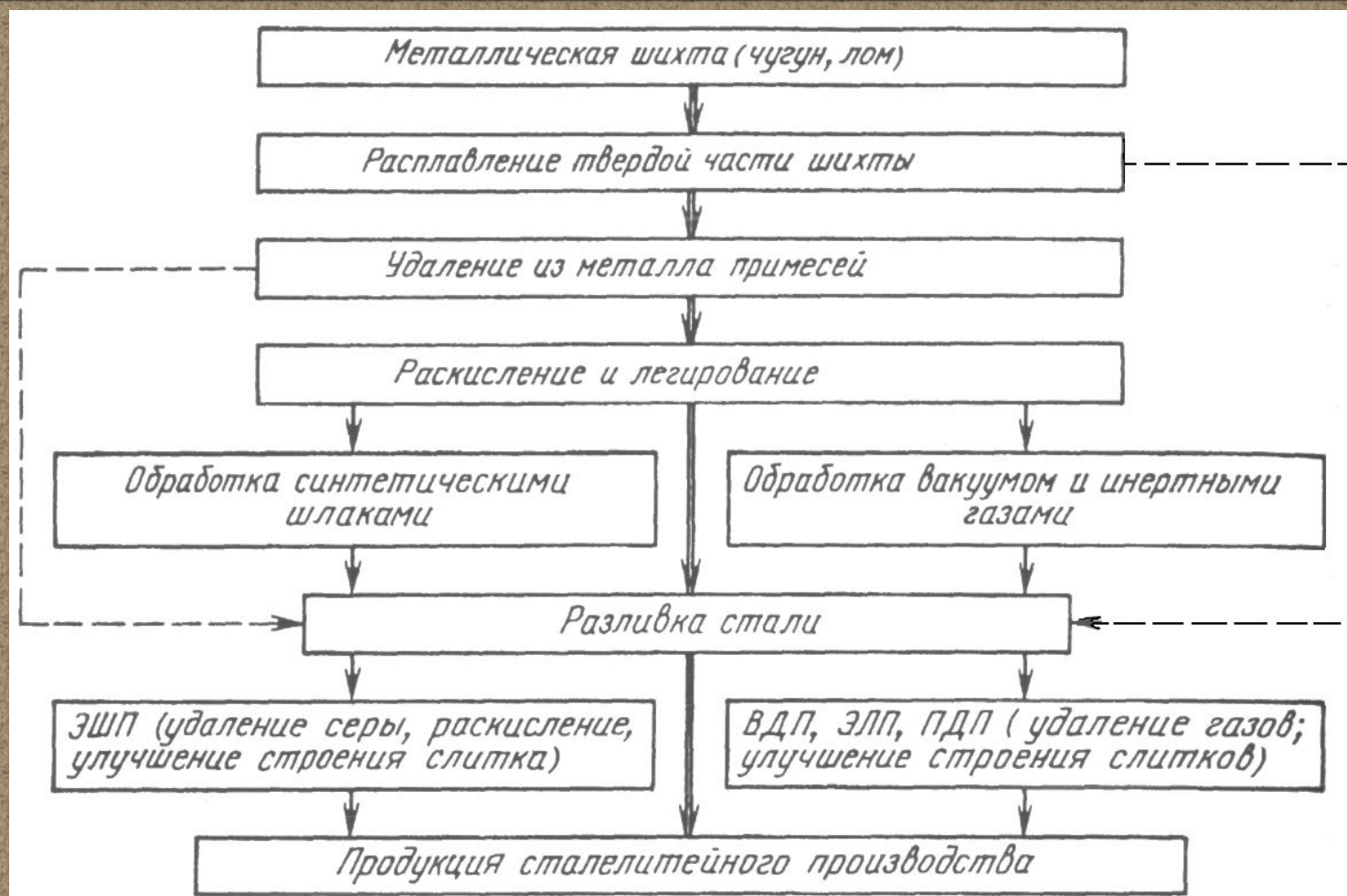
Активность оксида железа в кислых шлаках значительно ниже, чем в основных, и окислительное действие их слабее, т.е. создаются благоприятные условия для раскисления стали, а именно: кремнезем, обладающий сильными кислотными свойствами, связывает FeO в соединение типа $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$. После длительной выдержки под кислым шлаком содержание оксида железа в стали резко уменьшается, и окончательно сталь раскисляют небольшой добавкой ферромарганца.

В зависимости от степени раскисленности выплавляют спокойные, кипящие и полуспокойные стали. Спокойная сталь получается при полном раскислении в печи и ковше. Кипящая сталь раскислена в печи неполностью. Ее раскисление продолжается в изложнице при затвердевании слитка благодаря взаимодействию FeO и углерода, содержащихся в металле. Образующийся при реакции оксид углерода выделяется из стали, способствуя удалению из нее газовых примесей (азота и водорода). Газы выделяются в виде пузырьков, вызывая ее кипение. Кипящая сталь не содержит неметаллических включений и продуктов раскисления, поэтому обладает хорошей пластичностью. Полуспокойная сталь имеет промежуточную раскисленность между спокойной и кипящей. Частично она раскисляется в печи и ковше, а частично в изложнице благодаря взаимодействию оксида железа и углерода, содержащихся в стали.

Завершающий этап получения стали – лигирование. Этот этап не является обязательным и применим только для легированных сталей. Легирование стали осуществляют введением ферросплавов или чистых

Легирующие элементы (Ni, Co, Mo, Cu), сродство к кислороду у которых меньше, чем у железа, при плавке и разливке практически не окисляются, и поэтому их можно вводить в печь в любое время плавки (обычно вместе с остальной шихтой в самом начале расплавления). Легирующие элементы, у которых сродство к кислороду больше, чем у железа (Si, Mn, Al, Cr, V, Ti и др.), вводят в металл после раскисления или одновременно с ним в конце плавки, а иногда непосредственно в ковш.

Схема современных технологических процессов производства стали

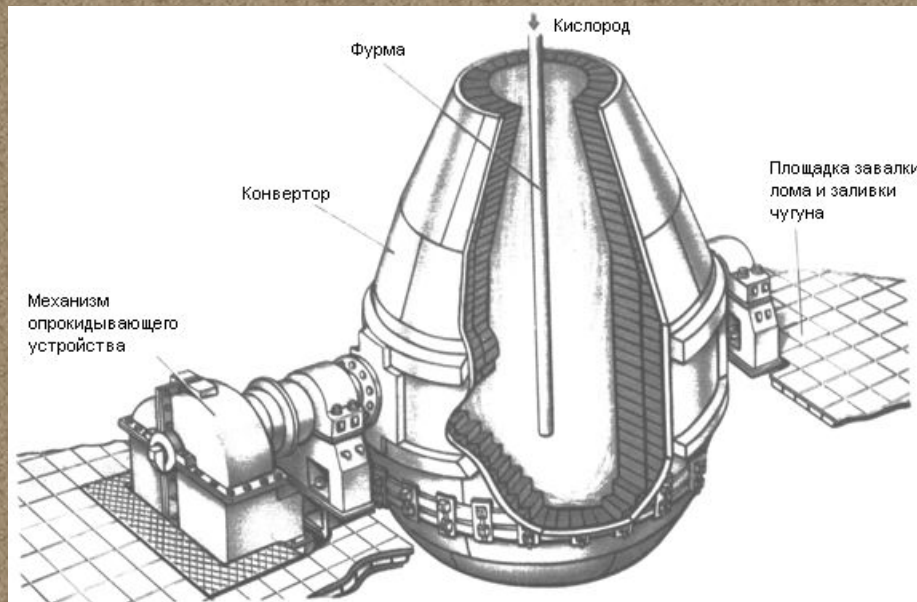


ЭШП - электрошлаковый переплав; ВДП - вакуумно-дуговой переплав;

ЭЛП - электроннолучевые печи; ПДП - плазменно-дуговые печи

Конвертерное производство стали

Кислородно-конвертерный процесс это выплавка стали из жидкого чугуна в конвертере с основной футеровкой и продувкой кислородом через водоохлаждаемую фурму.



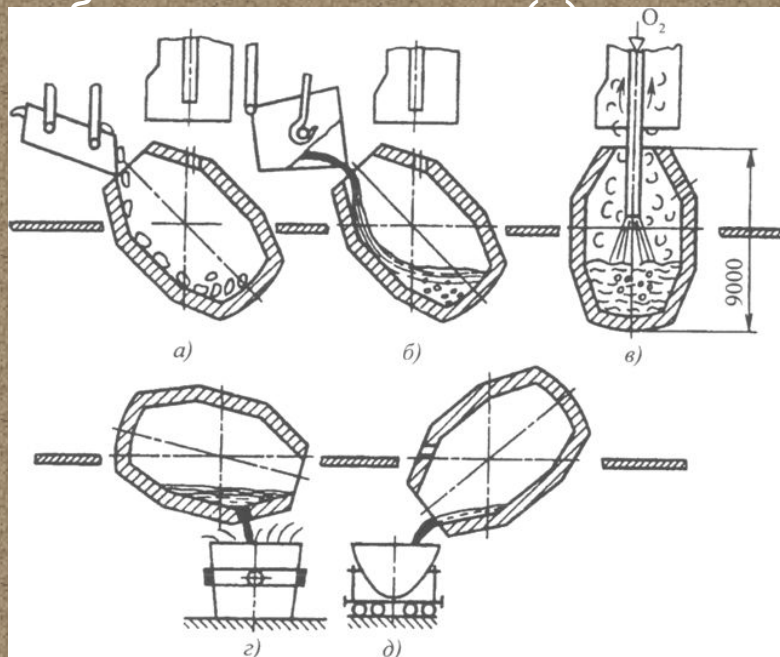
Кислородный конвертер представляет собой сосуд грушевидной формы, корпус которого сварен из листовой стали толщиной 50-100мм. Внутренняя футеровка корпуса, как правило, двухслойная, толщиной 700-1000мм. Она изготавливается из основных огнеупорных материалов, преимущественно из магнезита и

400-600 мм. Стойкость рабочего слоя составляет 400-600 плавов. Конвертер имеет опорный пояс с цапфами, расположенными в подшипниках опор. Для поворота конвертера предусмотрен механизм привода, при помощи которого конвертер может поворачиваться в обе стороны на любой угол.

Сверху через горловину в рабочее пространство конвертера входит водоохлаждаемая кислородная фурма. Расстояние от ванны до сопел фурмы может изменяться по ходу плавки, обеспечивая рациональный режим продувки.

Вместимость конвертера 70-350т расплавленного чугуна. Шихтовыми материалами кислородно-конвертерного процесса являются жидкий передельный чугун, стальной лом (не более 30 %), известь для наведения шлака, железная руда, а также боксит (Al_2O_3), плавиковый шпат (CaF_2), которые применяют для разжижения шлака.

Перед плавкой конвертер наклоняют, через горловину с помощью завалочных машин загружают скрап (а), заливают чугун при температуре 1250 -1400 °С (б). После этого конвертер поворачивают в вертикальное



положении. Через кислородную фурму расход кислорода составляет 2-5м³/мин на 1т металла. Чистота технического кислорода должна быть 99,5-99,7%, что обеспечивает в готовой стали низкое содержание азота (0,002-0,004%). Одновременно с началом продувки в конвертер загружают известь, боксит, железную руду. Струи кислорода проникают в металл вызывают его циркуляцию в конвертере и перемешивание со шлаком.

Благодаря интенсивному окислению примесей при взаимодействии с кислородом в зоне под фурмой развивается температура до 2400°C . В зоне контакта кислородной струи с чугуном, окисляется железо. Оксид железа растворяется в шлаке и металле, обогащая металл кислородом. Кислород, растворенный в металле, окисляет кремний, марганец, углерод в металле, и содержание их понижается. При этом происходит разогрев ванны металла, и он поддерживается в жидком состоянии.

В кислородном конвертере благодаря присутствию шлаков с большим содержанием CaO и FeO , при перемешивании металла и шлака создаются условия для удаления из металла фосфора в начале продувки ванны, когда температура еще невысока. В загружаемых чугунах не должно быть более 0,15% P, при повышенном содержании фосфора (до 0,3%) для его удаления необходимо сливать шлак и наводить новый, что снижает производительность конвертера. Высокое содержание в шлаке FeO (до 7-20%) затрудняет удаление серы из металла. Поэтому для передела в сталь в кислородных конвертерах применяют чугун с содержанием до 0,07 % S.

Подачу кислорода заканчивают, когда содержание углерода в металле соответствует заданному. После этого конвертер поворачивают и выпускают сталь в ковш. При выпуске стали из конвертера ее раскисляют в ковше осаждающим методом, затем из конвертера сливают шлак.

В кислородных конвертерах трудно выплавлять стали, содержащие легкоокисляющиеся легирующие элементы, поэтому в них выплавляют в основном низколегированные (до 2-3% легирующих элементов) стали.

Существуют четыре разновидности конверторного производства стали:

- I. бессемеровский способ;
- II. томасовский способ;
- III. малое конвертирование;
- IV. кислородно-конвертерный способ.

Бессемеровский способ

Кислый способ футеровка конвертера выложена из динасового огнеупорного кирпича. Применяется при переплавке в сталь чугуна марок Б1 и Б2, содержащих строго ограниченное (максимально допустимое в сталях) количество фосфора и серы. Это объясняется тем, что в конвертерах или в других печах с кислой футеровкой невозможно удалить вредные примеси S и P.

Во время плавки в кислом конвертере наблюдается 3 периода:

- 1) После загрузки твердой шихты, заливается жидкий чугун теплота которого плавит шихту (начинает образовываться шлак). Окисление Fe, Mn, Si образуется шлак и повышается температура. Подается воздушное дутье под давлением $P = 3 \div 3,5$ атм. (которое окисляет примеси). Длится процесс окисления 3-6 минут.
- 2) Выгорание углерода – кипение, жидкость кипит. Газ CO вырвавшись из стали догорает ярким пламенем высотой 8-10 метров.
- 3) Пламя прекращается и появляется бурый дым, что означает горение железа, а сам дым – частицы окислов железа. Необходимо побыстрее прекратить подачу воздуха и процесс плавки окончен. Если углерода в стали осталось меньше необходимого, то состав по C доводится добавлением в стали небольшого количества высокоуглеродистого чугуна и ферросплавов

Процесс плавки длится 20-30 минут. Этот метод экономичный, эффективный и распространенный. Сталь содержит незначительное количество кислорода (кислород вредная примесь, FeO усиливает склонность к старению и повышает порог хладноломкости, снижает коррозионную стойкость), поэтому кислая (бессемеровская) сталь более пластичная, следовательно лучше обрабатывается давлением (по сравнению со сталями выплавляемыми в основных печах).

Томасовский способ

Продувка через жидкий металл воздуха, но футеровка основная и благодаря этому становится возможным удаление фосфора. Футеровка доломитовая (MgO , CaO). Применяется для переплавки в стали чугунов с повышенным содержанием фосфора (до 2,2%) и серы.

В томасовском конвертере процессы окисления протекают в такой же последовательности, как и в бессемеровском, за исключением того, что в третьем периоде идет бурное окисление фосфора, за счет чего резко повышается температура стали и сталь становится более качественной повышается прочностные и пластические свойства. Для удаления P и S в конвертер загружается 12-14% от веса заливаемого чугуна – известняк CaCO_3 .

В настоящее время томасовский способ в нашей стране почти не применяется, так как высокофосфористых и высокосернистых руд у нас мало.

Рассмотренные конвертерные способы выплавки стали имеют следующие преимущества:

1. Высокая производительность (время плавки 20-30 мин.).
2. Простота конструкций печей (конвертеров) и следовательно малые капитальные затраты.
3. Малые эксплуатационные затраты.
4. Не требуется при плавке специально вводить тепло, так как оно получается в конвертерах за счет реакций окисления примесей.

Недостатки:

1. Значительный угар железа (до 13%).
2. Невозможность переплавлять в больших количествах скрап (металлический лом).
3. Более низкое качество стали (главный недостаток конвертирования) – например, за счет продувки воздухом в стали увеличивается содержание азота (до 0,025-0,048%), которое снижает качество стали.
4. Из-за непродолжительности процесса невозможно в конвертерах выплавлять стали сложного химического состава, а из-за невысоких температур (наибольшая $t_{\text{плавл.}} = 1600^{\circ}\text{C}$) невозможно добавлять тугоплавкие легирующие компоненты (W, Mo, Nb и т.д.).

Таким образом до настоящего времени конвертерное производство стали было ограничено из-за вышеизложенных недостатков. В конвертерах выплавлялись лишь простые углеродистые стали обыкновенного качества.

Кислородно-конвертерный способ

В настоящее время промышленная индустрия настолько окрепла, что стало возможным в больших промышленных количествах получать промышленно чистый кислород. При продувке чугуна кислородом появляется возможность выплавлять стали по качеству близкие к мартеновским. Кроме того благодаря применению O_2 в конвертерах производительность их еще более повышается и также повышается температура ванны ($t_{\text{плавл.}} = 2500^\circ\text{C}$), что позволяет уже в большем количестве переплавлять скрап. Кислородно-конвертерное производство позволило в последние годы выплавлять в конвертерах до 40% от общего количества выплавляемой стали. Конвертерные установки с донной кислородно-топливной продувкой – в 1,5 раза превосходят по производительности 2-х ванную мартеновскую печь (при сохранении баланса металлолома).