

Повышение интенсивности плавления стали в процессе электроплавки из отходов и окатышей (НВІ)

Р. И. Керимов

Рассматривается проблема повышения интенсивности плавления в производстве сталей с использованием горячебрикетированных окатышей (НВІ) в шихте, состоящей в основном из отходов металла. Проведен анализ особенности плавления с использованием шихты сложного состава. Для обеспечения кипения металлической ванны рекомендуется добавление в ванну углеродсодержащего сырья в виде отходов стали более 80 %. Было установлено, что при использовании НВІ выход годного металла почти не снижается, что связано с высоким содержанием металлических отходов, составляющих шихты.

Одновременно, анализируется роль процесса окисления кремния и марганца в рафинировании жидкой стали при плавлении в электродуговой печи легированных отходов, используемых в качестве шихтовых материалов. Приведены зависимости равновесных концентраций кислорода и кремния при различных температурах в системе $Fe-Si-O$. Также, построен график зависимости продуктов окисления марганца в жидком железе от температуры и концентрации марганца в сплаве $MnO-FeO$. Определены равновесные концентрации кислорода и кремния с раскислительной способностью углерода, в области жидких силикатов и в области твердого SiO_2 .

Качественное окисление кремния и марганца при выплавке стали из металлических отходов и горячебрикетированных окатышей (НВІ) способствует наиболее полному рафинированию жидкой стали через фазы металл – шлак или металл – газ

Показано, что во время доводки электростали содержание кремния снижается до следов. Таким образом, в случае использования в качестве шихты металлических отходов и окатышей в сталеплавильном процессе реакция окисления кремния не достигает равновесия. Если проводится кислый процесс, то тогда окисление кремния достигает равновесного состояния и при определенных условиях плавления шихты под действием тепла электрической дуги может происходить значительное восстановление кремния, которое происходит при более высокой температуре (кремневосстановительный процесс). Рекомендован основной процесс плавления шихты из металлических отходов и горячебрикетированных окатышей в электродуговой печи. При этом восстановленный период плавки имеет целью раскисление металла, удаление серы, доведение химического состава стали до заданного, регулирование температуры процесса. Все эти задачи решаются параллельно в течение всего восстановительного периода. После полного удаления окислительного шлака в печь присаживали шлакообразующие смеси вместе с раскислителями, то есть наводили новый шлак (карбидный или белый).

С повышением температуры в ванне печи уменьшается константа равновесия марганца. Поэтому при отсутствии присадок ферромарганца в ванне в процессе доводки плавки по поведению марганца в ванне можно судить о температуре металла

Ключевые слова: горячебрикетированный окатыш, электродуговая печь, интенсивность плавления, механические свойства стали, легированные отходы

1. Введение

Технология получения сталей для производства строительных арматур в основном основана на использовании различных видов металлических отходов. Помимо доступности с экономической точки зрения, она также требует особого контроля и внимания к шихтовому материалу [1–3]. В то же время следует учитывать, что не всегда можно получить качественные металлические отходы. Поэтому повышение интенсивности плавления при использовании таких шихт имеет очень важное значение. Это может быть достигнуто различными способами:

- добавлением окатышей из металлизированного железа в шихту;
- методами физического воздействия [4–6].

Известно, что одним из наиболее важных вопросов при электросталеплавлении является выбор металлической шихты. В настоящее время многие металлургические предприятия работают с шихтой, состоящей из металлических отходов переплава. В такой шихте, помимо высокого содержания железа, по сравнению с железными окатышами, количество вредных присадок, в том числе содержание фосфора и серы, незначительно. Однако в таких шихтах количество марганца и кремния, которые активно участвуют в рафинировании жидкой стали, не всегда стабильно. Другими словами, их количество может даже резко измениться от шихты к шихте. Именно поэтому особый интерес представляет исследование процесса окисления и рафинирования жидкой стали этими элементами в переменных составах шихт. Эти элементы содержатся в металлической шихте не в виде ферромарганца и ферросилиция, а в виде раствора в железе. Поэтому их участие в процессах окисления и рафинирования характеризуется изменением химического состава первичной стали [7–10].

Например, некоторые исследователи [11, 12] изучали эту проблему в период рудного кипения, в котором наблюдается значительное окисление марганца. В последнее время на многих металлургических заводах [9, 13] перешли на выплавку высокомарганцовистого чугуна. Выплавка и передел такого чугуна экономически целесообразны. При этом качество выплавленной стали не ухудшается, если даже не поддерживать в ванне 0,20–0,25 % Mn, как это регламентировалось ранее в технологических инструкциях по выплавке стали. Эти требования выдвигались для того, чтобы уберечь металл от чрезмерного окисления, а также для облегчения процесса десульфурации ванны и её промывки от неметаллической фазы.

Однако теория металлургии и практика производства указала на ошибочность прежних представлений. Так, например, уровень окисленности жидкой ванны регулируется углеродом и составом шлака. Десульфурация ванны опре-

деляется основностью последнего шлака, его малой окисленностью и температурой окончания плавки.

Следовательно, исследование роли окисления кремния и марганца в процессах рафинирования электростали, выплавляемой из шихты, состоящей только из металлических отходов и окатышей, является актуальным.

2. Анализ литературных данных и постановки проблемы.

В работе [6] приведены элементы теории сталеплавильного процесса. Показано, что все процессы получения жидкого металла в сталеплавильных печах связаны с образованием шлака. Шлаки в основном состоят из оксидов и небольшого количества сульфидов. Химический анализ позволяет установить состав шлака, но не может дать сведений о минералогическом строении его, особенно в жидком состоянии.

Для определения минералогического строения шлака немаловажным являются процессы окисления и восстановления кремния и марганца, которые принимает активнее участие в формировании шлаковой фазы и рафинировании стали. Все это позволяет утверждать, что целесообразным является проведение исследования по влиянию процессов окисления кремния и марганца на качество выплавляемой электростали из металлических отходов и окатышей.

Существует несколько разновидностей плавки в дуговых сталеплавильных печах: с полным окислением примесей, переплав легированных отходов без окисления, плавка на жидком полупродукте и др. [7].

Под действием высокой температуры электрической дуги шихта плавится сначала под электродами, жидкий металл стекает вниз и накапливается в центральной части подины. Постепенно происходит полное расплавление шихты. Для ускорения плавления куски переплавившейся шихты с откосов печи сталкивают в зону электрических дуг. Характерной особенностью первого периода плавления является проплавление «колодцев» в шихте, вокруг электродов. В период плавления происходит образование шлака, как за счет присадок извести, так и за счет окисления элементов, входящих в состав шихты. За время плавления полностью окисляется кремний, 50–60 % марганца, частично окисляется углерод и железо, окисляется и фосфор [8].

Для крупносерийного и массового производств стали немаловажное значение имеет ускорение процесса плавления шихты в печи [9, 10].

В ряде случаев часто для ускорения плавления используют поворот корпуса печи на $\pm 40^\circ$, подогрев шихты вне печи (в загрузочной бадье), или в печи с помощью топливных горелок. Также после расплавления большей части шихты применяют продувки кислородом, с помощью фурм и трубок. Окисление железа, марганца, кремния протекает с выделением значительного количества тепла, что ускоряет расплавление остатков металлического лома. Однако использование приемов поворота печи и подогрева шихты вне печи требуют дополнительных расходов, что сказывается на рентабельности процесса электросталеплавления.

В окислительном периоде плавки происходит рафинирование, то есть уменьшение содержания в металле фосфора, водорода и азота, а также нагрев металла до требуемой температуры.

В электросталеплавлении важное значение имеет интенсивность процесса плавления. При этом весьма необходим правильный выбор рационального соотношения количества окатышей и металлических отходов в шихте [10]. С одной стороны, при малом количестве в шихте окатышей невозможно получать сталь высокого качества, а другой стороны, при большом количестве в шихте окатышей замедляется процесс плавления [11]. Поэтому многие авторы [10–12] делали попытки загружать окатыши в печь корзинами порциями. Однако такой подход также приводил к резкому ухудшению показателей плавки. В результате, вследствие малой теплопроводности окатышей, металлизированная шихта нагревалась медленно, часть окатышей спекались, поэтому время плавления сильно увеличилось, а стойкость футеровки печи снижалась [13].

Для уменьшения длительности процесса плавления и улучшения его показателей большое значение может иметь правильный выбор скорости окисления кремния и марганца. Поэтому, для ускорения процессов плавления электростали перспективным может являться использование в шихте из металлических отходов некоторого количества горячебрикетированных окатышей (НВІ). Для интенсификации процесса рафинирования стали и доведения температуры жидкой стали до требуемой величины можно более качественно проводить окислительный период плавки за счет введения в жидкий металл ферросплавов – ферросилиция и ферромарганца [14]. Поэтому при плавке в электродуговых печах шихты из металлических отходов и окатышей необходимо иметь адекватные практике результаты теоретических исследований процесса окисления кремния и марганца.

3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы является выявление закономерностей процессов окисления кремния и марганца при плаке стали в электродуговой печи. Это даст практическую возможность повышения интенсивности плавления металлической шихты из металлических отходов и улучшение качества рафинирования жидкой стали.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработать шихту из металлических отходов, содержащую некоторое количество горячебрикетированных окатышей (НВІ), для повышения интенсивности плавления в электродуговой печи;
- провести рафинирование жидкой стали интенсивным окислением кремния и марганца в случае ввода в печь легированных отходов, ферросплавов и окатышей НВІ.

4. Материалы и методы исследований процесса рафинирования электростали

4. 1. Материалы для выплавки электростали

В ООО «Baku Steel Company» (Азербайджан) для плавки стали в электродуговых печах используются следующие металлические отходы:

- 1) тяжеловесный лом, образующийся прямо на металлургических предприятиях;
- 2) лом и стружки машиностроительных предприятий;
- 3) легкий лом, являющийся амортизационным источником.

Отходы металлургических предприятий считаются относительно качественным ломом. Насыпная плотность этого лома составляет $1,5 \text{ т/м}^3$, он практически не содержит цветных металлов и неметаллических присадок, т. е. имеет приблизительно известный химический состав. Когда жидкая сталь заливается в металлические формы, количество отходов из проката составляет около 20–30 % от общей массы слитка. Этот высококачественный лом с тяжелой массой широко используется во всех процессах плавки стали. Непрерывное литье стали в кристаллизатор, непрерывно охлаждаемый водой, приводит к снижению количества отходов прокатки (до 5–10 %). Таким образом, доля высококачественного лома с тяжелой массой резко сокращается. Нехватка качественных ломов при выплавке в электродуговых печах, высокие требования к качеству выплавляемой стали требуют использования альтернативных металлических шихт. К таким металлическим материалам относятся металлизированные окатыши (DRI) и горячебрикетированные окатыши (HBI). Отличительная особенность свойств горячебрикетированных окатышей (HBI) от других видов сырья, отходов стального лома – это наименьшее количество серы, фосфора, меди, никеля, хрома и других присадок. В случае, когда количество горячебрикетированных окатышей (HBI) составляет не более 25–30 % от общей массы шихты, и при его добавлении в дуговую печь, процесс плавления осуществляется в обычном порядке. Снижение количества присадок в металлическом сырье позволяет использовать его в двух направлениях:

- получение высококачественного металла с использованием металлического сырья в шихте;
- получение стали обычного качества с использованием относительно недорогого и качественного лома.

4. 2. Методы исследований интенсификации процесса плавления

Насыпная плотность горячебрикетированных окатышей высокая ($1,2\text{--}1,5 \text{ т/м}^3$), т. е. она близка к насыпной плотности специально подготовленных брикетов для печей объемом более 100 тонн. Из-за наличия намагничиваемой способности горячебрикетированных окатышей их легко можно транспортировать на склад и загружать в печь. С другой стороны, вследствие низкой теплопроводности металлического сырья, его трудно нагревать и плавить, что в свою очередь усложняет технологический процесс плавления стали. С учетом всех этих процессов с целью автоматической и бесперебойной поставки в электродуговую печь шихтовых материалов были проведены следующие мероприя-

тия. Для загрузки под дуги печи металлических материалов, в том числе и окатышей (DRI) и (HBI), было установлено и введено в эксплуатацию оборудование итальянской компании "Demora". Таким образом, в электродуговой печи с полным обеспечением процесса и интенсивного плавления удалось улучшить вес цикл плавки электростали. Наравне с ним, в электродуговой печи с целью увеличения интенсивности плавления, было встроено постоянное электрическое устройство немецкого производства STK-FKU с реактивной мощностью 53 МВАР. В результате было достигнуто повышение интенсивности плавления на 14 %, снижение времени с 55–60 минут до 45–39 минут, стоимости электродов, колебаний тока. При этом допускалось увеличение производительности на 14 %. Благодаря используемой конструкции трансформатора обеспечивалась компенсация потерь активной электроэнергии, что приводило к снижению затрат на потребляемую активную электроэнергию. Средняя потребляемая мощность увеличилась с 28 МВт до 33 МВт, среднее значение активной мощности увеличилось до 460 кВт, что, в свою очередь, позволило снизить потребление природного газа, кислорода и других материалов. Порядок загрузки шихтовых материалов в сравнительном виде приведен в табл. 1.

Таблица 1

Последовательность загрузки шихты в печь с использованием горячебрикетированных окатышей (HBI) в металлической шихте

№	Номер плавки	1-ая бадья	2-ая бадья	3-ая бадья	Чугунный лом	Горячебрикетированные окатыши (HBI)	Общая загрузка в печь (тонн)	Выход годного металла (тонн)
1	85392	29,4	19,2	9,6	5,0	15,4	58,2	52,7
2	85393	29,0	20,4	8,7	5,3	15,3	58,1	52,5
3	85394	29,2	19,3	10,0	5,4	15,6	58,5	52,7
Последовательность загрузки шихты в печь с использованием металлической шихты								
№	Номер плавки	1-ая бадья	2-ая бадья	3-ая бадья	Чугунный лом	Горячебрикетированные окатыши (HBI)	Общая загрузка в печь (тонн)	Выход годного металла (тонн)
1	85628	22,0	16,8	11,4	8,2	—	58,4	56,1
2	85629	23,2	17,0	10,5	9,5	—	60,2	54,6
3	85630	22,6	16,8	11,2	9,0	—	59,6	52,4

Из табл. 1 видно, что использование стальных и чугунных ломов, вместе с горячебрикетированными окатышами (HBI), способствует выходу чистого металла, что в среднем составляет 90 %.

Однако при не использовании горячебрикетированных окатышей (НВІ), когда шихта представляет собой только отходы металла, во время плавления извлечение чистого металла возрастает и составляет в среднем 91,5 %. Кроме того в случае использования окатышей также наблюдается незначительное снижение количества чистого металла (табл. 1).

Особенности технологического процесса плавления заключаются в следующем:

- загрузка НВІ должна осуществляться после образования жидкого металла в плавильной ванне;
- непрерывная загрузка НВІ должна соответствовать мощности, подаваемой в печь;
- периоды окисления – обезуглероживания и периоды плавления необходимо проводить одновременно;
- из-за незначительного содержания серы и фосфора в составе шихты технологический процесс плавления упрощается [15].

После первоначального плавления лома в электродуговой печи НВІ непрерывно загружают в ванну с расплавленным металлом. Как правило, через специально подготовленное отверстие на своде печи он загружается в зону электрической дуги с помощью автоматической системы. Периоды загрузки и плавления объединяются со стадией окисления. Этим обеспечивается непрерывное окисление углерода (кипение ванны). Процесс плавления начинается с загрузки стального лома в печь, который составляет 30–40 % от массы шихты. Это количество загружается несколькими бадьями. Скорость загрузки НВІ должна соответствовать мощности, подаваемой в печь. Для этого температура ванны должна быть на 30–40 °С выше температуры плавления металла. Если температура ниже, чем эти показатели, то продолжительность фазы плавления удлиняется.

Чтобы обеспечить кипение ванны, в составе металлизированного сырья должно участвовать определенное количество углерода. Когда количество углерода недостаточно, в ванну для кипения металла вдувается нефтяной кокс. Поскольку количество серы и фосфора в НВІ низкое, основность шлака может быть ниже, чем при плавлении обычной шихты (1.5–2.0).

5. Результаты исследований рафинирования стали

Химический состав и механические свойства плавки и во время прокатки с использованием НВІ представлены в табл. 2.

В табл. 2 приведены результаты анализа химического состава и механических свойств металла, выплавленного в условиях ООО «Baku Steel Company».

Предварительные результаты экспериментов, проведенных в компании ООО «Baku Steel Company», показали, что при автоматической загрузке шихтовых материалов в период плавления, масса горячебрикетированного окатыша (НВІ) составляет 40–60 % от массы шихты и без изменения технологического процесса плавления позволяет получить арматурную продукцию, отвечающую евростандартам.

Таблица 2

Анализ химического состава и механических свойств металла, выплавленного из горячебрикетированных окатышей

№	Номер плавки	Химический состав в %								Механические свойства			Марка стали
		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Предел текучести, Rt, Н/мм ²	Предел прочности, Rm, Н/мм ²	Относительное удлинение δ, %	
1	85392	0,20	0,67	0,22	0,017	0,014	0,08	0,06	0,09	545	630	22,1	A500
2	85393	0,2	0,68	0,25	0,016	0,011	0,06	0,05	0,07	550	645	21,8	A500
3	85394	0,2	0,65	0,21	0,015	0,012	0,08	0,07	0,09	535	640	22,0	A500

Анализ химического состава и механических свойств расплавленного металла с использованием металлической шихты

№	Номер плавления	Химический состав в %								Механические свойства			Марка стали
		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Предел текучести, Rt, Н/мм ²	Предел прочности, Rm, Н/мм ²	Относительное удлинение δ, %	
1	85628	0,2	0,7	0,26	0,028	0,035	0,22	0,18	0,26	570	665	19,2	A500
2	85629	0,20	0,72	0,27	0,020	0,031	0,23	0,20	0,28	580	672	19,0	A500
3	85630	0,2	0,69	0,27	0,022	0,034	0,28	0,22	0,24	556	652	19,8	A500

Из табл. 2 видно, что в случае применения горячебрикетированных окатышей (HBI) наряду с металлическими легированными отходами при электроплавлении наблюдается незначительное снижение механических свойств стали. В случае использования шихты, состоящей только из легированных отходов, значения механических свойства стали примерно на 5 – 10 % больше.

Однако следует иметь в виду, что незначительное снижение выхода чистого металла не ограничивает использование горячебрикетированных окатышей (HBI), как альтернативные материалы. В том случае, если поставка переплавленных легированных стальных отходов уменьшается или они вообще не поставляются, то использование различных видов металлизированных окатышей (DRI) и (HBI) становятся весьма актуальным. В таких случаях необходимо обрабатывать режимы нового технологического процесса плавления и требуются новые научные поиски. Следовательно, в этом случае, рафинирование жидкого металла в печи и в ковше имеет особое значение. Исходя из этого, можно считать, что применение процессов окисления кремния и марганца при плавлении

шихты имеет особо важное значение для повышения интенсивности плавления шихты в электродуговой печи.

5. 2. Окисление кремния

Кремний, растворенный в переплавленном металле, может окисляться кислородом, растворимым в ванне металла, в соответствии с реакцией №8 (табл. 3)

Таблица 3

Термодинамические характеристики реакций окисления компонентов металлической ванны в электростали плавлении [6, 17].

Но- мер реак- ции	Реакция	Стандартное измене- ние изобарного потен- циала, кДж/моль	Температурная функция константы рав- новесия
1	$1/2\{O_2\}=[O]$	$\Delta G_1^\circ = -116,94 - 0,0024T$	$\lg K_1 = \lg([O]/\rho_{O_2}^{1/2}) = (6100/T) + 0,12$
2	$Fe_{ж} + 1/2\{O_2\}=(FeO)$	$\Delta G_2^\circ = -237,95 + 0,05T$	$\lg K_2 = \lg(\alpha_{FeO}/\rho_{O_2}^{1/2}) = (12\,420/T) - 2,61$
3	$Fe_{ж}+[O]=(FeO)$	$\Delta G_3^\circ = -121,00 + 0,052T$	$\lg K_3 = \lg(\alpha_{FeO}/[O]) = (6320/T) + 2,734$
4	$[C]+[O]=\{CO\}$	$\Delta G_4^\circ = -36,63 - 0,031T$	$\lg K_4 = \lg(\rho_{CO}/[C][O]f_{CO}) = (1860/T) + 1,643$
5	$[C]+1/2\{O_2\}=\{CO\}$	$\Delta G_5^\circ = -152,57 - 0,034T$	$\lg K_5 = \lg(\rho_{CO}/[C]f_{CO}^{1/2}) = (7965/T) + 1,77$
6	$[C]+\{O_2\}=\{CO_2\}$	$\Delta G_6^\circ = -431,26 + 0,051T$	$\lg K_6 = \lg(\rho_{CO_2}/[C]f_{CO_2}) = (22510/T) - 2,64$
7	$\{CO\}+1/2\{O_2\}=\{CO_2\}$	$\Delta G_7^\circ = -278,69 + 0,084T$	$\lg K_7 = \lg(\rho_{CO_2}/\rho_{CO}\rho_{O_2}^{1/2}) = (14550/T) - 4,40$
8	$[Si]+2[O]=(SiO_2)$	$\Delta G_8^\circ = -593,84 + 0,233T$	$\lg K_8 = \lg(\alpha_{SiO_2}/[Si][O]^2) = (31000/T) - 12,15$
9	$[Si]+\{O_2\}=(SiO_2)$	$\Delta G_9^\circ = -827,73 + 0,228T$	$\lg K_9 = \lg(\alpha_{SiO_2}/[Si]\rho_{O_2}) = (43200/T) - 11,90$
10	$[Si]+2(FeO)=$ $=(SiO_2)+2[Fe]$	$\Delta G_{10}^\circ = -351,71 + 0,127T$	$\lg K_{10} = \lg(\alpha_{SiO_2}/[Si]\alpha_{FeO}^2) = (18360/T) - 6,68$
11	$[Mn]+[O]=(MnO)$	$\Delta G_{11}^\circ = -244,53 + 0,109T$	$\lg K_{11} = \lg(\alpha_{MnO}/[Mn][O]) = (12760/T) - 5,68$
12	$[Mn]+1/2\{O_2\}=(MnO)$	$\Delta G_{12}^\circ = -361,56 + 0,107T$	$\lg K_{12} = \lg(\alpha_{MnO}/[Mn]\rho_{O_2}^{1/2}) = (18860/T) - 5,56$
13	$[Mn]+(FeO)=$ $=(MnO)+Fe_{ж}$	$\Delta G_{13}^\circ = -123,35 + 0,056T$	$\lg K_{13} = \lg(\alpha_{MnO}/[Mn]\alpha_{FeO}) = (6440/T) - 2,95$
14	$2[P]+2,5\{O_2\}=(P_2O_5)$	$\Delta G_{14}^\circ = -154,68 + 0,438T$	$\lg K_{14} = \lg(\alpha_{P_2O_5}/[P]^2\rho_{O_2}^{2,5}) = (80750/T) - 22,88$

15	$2[P]+5[O]+4(CaO)=$ $=(Ca_4P_2O_9)$	$\Delta G_{15}^{\circ} = -1372,83 + 0,55T$	$\lg K_{15} = \lg \left(\alpha_{Ca_4P_2O_9} / [P]^2 [O]^5 \alpha_{CaO}^4 \right) = (71667/T) - 28$
16	$[S]+2[O]=\{SO_2\}$	$\Delta G_{16}^{\circ} = -5,63 + 0,054T$	$\lg K_{16} = \lg \left(p_{SO_2} / [S][O]^2 \right) = -(294/T) - 2,80$

Константа равновесия реакции №8 в значительной степени зависит от температуры, то есть при низких температурах средство кремния к кислороду очень велико и значительно понижается при ее повышении.

Окисленный сплав в системе Fe-Si-O может быть в жидком виде только при $(SiO_2) \leq 50\%$ в интервале температур от 1200 до 1650 °C ($\alpha_{SiO_2} \leq 1$). Только прочная фаза SiO_2 (при температуре 1710 °C) может существовать в относительно более высоких концентрациях SiO_2 . Схематически это может быть представлено уравнением



Соответственно правилам фаз, три фазы (металл, твердый SiO_2 и жидкий оксид металла) не могут существовать одновременно в условиях равновесия. Хорошо изучены граничные концентрации кремния и кислорода [13], которые разделяют наличие площадей жидких силикатных сплавов и твердого (SiO_2). На основании данных автора по аналогии диаграммам, полученным в работах [1, 13, 16], построена кривая МН, разделяющая кривые равновесных концентраций $[Si]$ и $[O]$ и наличия жидких силикатов железа и твердых оксидов кремния на их границах при температурах 1540, 1590, 1650 и 1700 °C (рис. 1). На диаграмме изображена равновесная концентрация углерода и кислорода (линия АБ), а также концентрация кислорода (БГДЕ) в соответствующем количестве углерода.

Как видно из диаграммы на рис. 1, при более низких температурах, обеспечивающих начало плавления, даже низкие концентрации кремния (0,1–0,3 %) обеспечивают небольшие концентрации кислорода в условиях равновесия. Следовательно, только при высоких концентрациях углерода (1,5–3 %) действительно наблюдается плавление чистого сплава Fe–C–O.

Ясно, что особенно в начале процесса плавления, углерод не может быть конкурентом для кремния. Окисление кремния в этих условиях происходит по двухстадийной схеме:



Таким образом, силикатные неметаллические соединения могут образовываться внутри металла в течение этого периода плавления. Окисление кремния в условиях продувки кислорода в металл может происходить на границе металлической и газовых фаз (табл. 3, реакция № 9). Это одностадийное (или прямое) окисление кремния. Известно [16–18], что кремний, образуя с железом группи-

ровку типа Fe–Si, является компонентом слабо поверхностно – активным, но более активным, чем углерод.

Основываясь на проведенном анализе, можно считать, что условия для окисления кремния на границе металл-газ более благоприятны и при недостатке кислорода (то есть когда кислорода в замкнутом жидким металлом газовом объеме недостаточно для окисления всех атомов железа и его примесей, находящихся на замыкающей газ поверхности) условия для окисления кремния более благоприятны, чем для окисления углерода [19–21].

Наконец, окисление кремнезема может происходить в шлаках оксидов железа на границе металл – шлак (табл. 3, реакция №10).

Элементарные расчеты показывают, что в основных шлаках ($\alpha_{\text{FeO}} \approx 0,10$; $\alpha_{\text{SiO}_2} < 1$) кремнезем может полностью перейти в состав шлака при любых возможных температурах плавления стали, а при очень высокой температуре (1650–1700 °С) возможно небольшое восстановление кремния железом.

Таким образом, кремний, как присадка, легко окисляется до следов в металлической фазе независимо как от участия компонентов, так и от высокой склонности к кислороду в обычных условиях плавления на границах металл – газ и металл – шлак (табл. 3).

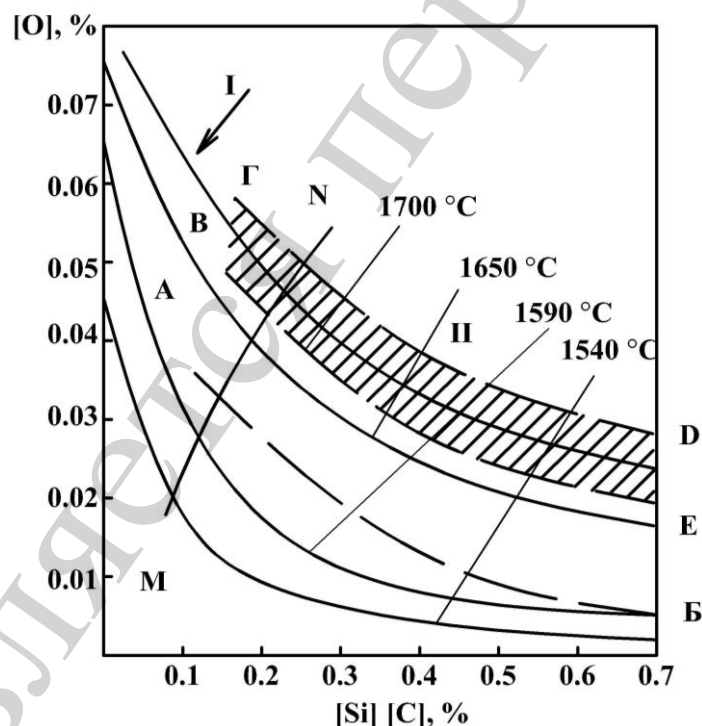


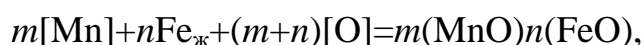
Рис. 1. Зависимость равновесных концентраций кислорода и кремния при разных температурах при переменных значениях α_{SiO_2} в сопоставлении с раскислительной способностью углерода: I – область жидких силикатов $\alpha_{\text{SiO}_2} < 1$; II – область твердого SiO_2 , $\alpha_{\text{SiO}_2} = 1$; AB кривая равновесных концентраций – [C] и [O], $[\text{C}] \times [\text{O}] = 0,0027$; БГДЕ – область, наблюдаемых концентраций углерода в сплаве – Fe–C–O при плавке

Это подтверждается температурной функцией констант равновесия реакций, т. к. относительно большие значения отрицательных коэффициентов свидетельствуют о высоких скоростях реакций.

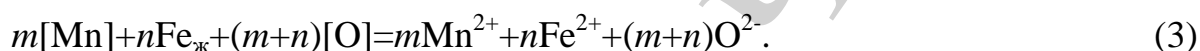
5. 3. Окисление марганца

Как показано в табл. 3, 4, марганец имеет значительно меньшее сродство к кислороду, чем кремний. Процесс окисления марганца внутри расплавленного металла упрощенно характеризуется реакцией № 11 (табл. 3).

Однако исследования [4, 8, 22] показывают, что при обычных концентрациях марганца продукты раскисления никогда не отражают в себе чистого оксида MnO , они всегда были представлены сплавами $(FeO)+(MnO)$, и процесс можно правильно описать следующими уравнениями.



или



В соответствии с правилом фаз при постоянной температуре моновариантная система совместима с реакцией окисления марганца. Это означает, что каждая конкретная концентрация марганца определяет как количество кислорода, так и составы продуктов окисления $(MnO)/(FeO)$.

На рис. 2 показана зависимость $(MnO)/(FeO)$ от концентрации марганца. До раскисления стали, в обычных концентрациях марганца соотношение $(MnO)/(FeO)$ изменяется от 0,5 до 2,5. В чистой системе внутри металла обнаружено, что αMnO изменяется от 0,5 до 0,75 при повышенной концентрации марганца. Изотермы раскисления марганца с металлом в уравнении № 11 (табл. 3) (или равновесные концентрации марганца с кислородом, растворенным в металле при различных температурах) построенных автором по аналогии работ [1, 4, 23], представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что при количестве углерода $\square 0,1 \text{ \% [C]}$ в ванне марганец не может окисляться в жидком металле. Только при количестве $< 0,1 \text{ \% [C]}$ и при $T \leq 1400 \text{ }^{\circ}C$ равновесная концентрация кислорода с марганцем в металле приблизительно равна концентрации кислорода. При этом она равновесна с углеродом в металле [20–23]. Марганец в металлах обладает способностью окисляться и способен «контролировать» его окисление. Раскисление металла ферромарганцем является исключением, в этом случае при плавлении кусков раскислителя образуется несколько процентов его локальной концентрации и локальное окисление марганца имеет место (табл. 4).

Таблица 4

Изменение изобарно-изотермического потенциала в образовании оксидов некоторых металлов.

Номер реакции	Реакция	$\Delta H(A)$, кС/моль	$-\Delta S(B)$, С/(моль·К)
1	$\text{Fe}_{\text{ж}} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{FeO}_{\text{ж}}$	-237,497	+49,93
2	$\text{Mn}_{\text{ж}} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{MnO}_{\text{ТВ}}$	-406,139	+89,6
3	$\text{Ni}_{\text{ж}} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{NiO}_{\text{ТВ}}$	-254,360	+105,09
4	$\text{Mg}_{\text{г}} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{MgO}_{\text{ТВ}}$	-739,005	+197,2
5	$\text{Ca}_{\text{г}} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CaO}_{\text{ТВ}}$	-803,904	+205,58
6	$2\text{Al}_{\text{ж}} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$	-1674,800	+320,72
7	$\text{Si}_{\text{ж}} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{SiO}_{2(\text{ТВ})}$	-897,274	+196,8
8	$\text{Zr}_{\text{ТВ}} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{ZrO}_{2(\text{ТВ})}$	-1071,872	+184,2
9	$\text{Ti}_{\text{ТВ}} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{TiO}_{2(\text{ТВ})}$	-911,912	+175,4
10	$\text{Mo}_{\text{ТВ}} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{MoO}_{2(\text{ТВ})}$	-573,619	+164,4
11	$\text{W}_{\text{ТВ}} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{WO}_{2(\text{ТВ})}$	-582,62	+174,6
12	$2\text{Cr}_{\text{ТВ}} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$	-1109,74	+252,8
13	$2\text{V}_{\text{ТВ}} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{V}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$	-1202,925	+227,35

В остальных случаях окисление марганца происходит на границах следующих фаз: металл – шлак или металл – газ.

Первая из этих реакций соответствует уравнению № 13 (табл. 3) при условии, что αMnO равен 0,05–0,1, в зависимости от $[\text{Mn}]$ и температуры (группа изотерм 5 на рис. 3 или уравнение №13 табл. 1).

Коэффициент активности MnO изменяется в зависимости от состава шлака и в высокоосновных шлаках он составляет 1,2÷1,25, при $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2) \geq 2$; для чистых сплавов FeO-MnO γ_{MnO} равно 1; для кислых шлаков составляет 0,2–0,25.

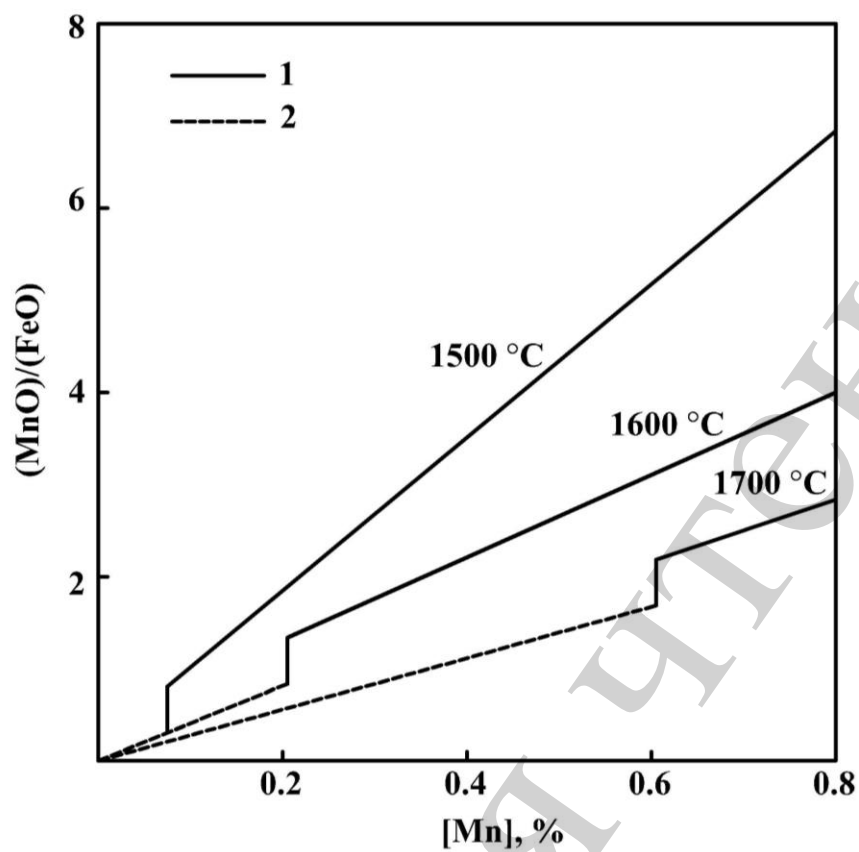


Рис. 2. Зависимость состава продуктов окисления растворимого марганца в жидком железе от температуры и концентрации марганца в сплаве MnO-FeO:
1 – твердые сплавы; 2 – жидкие сплавы

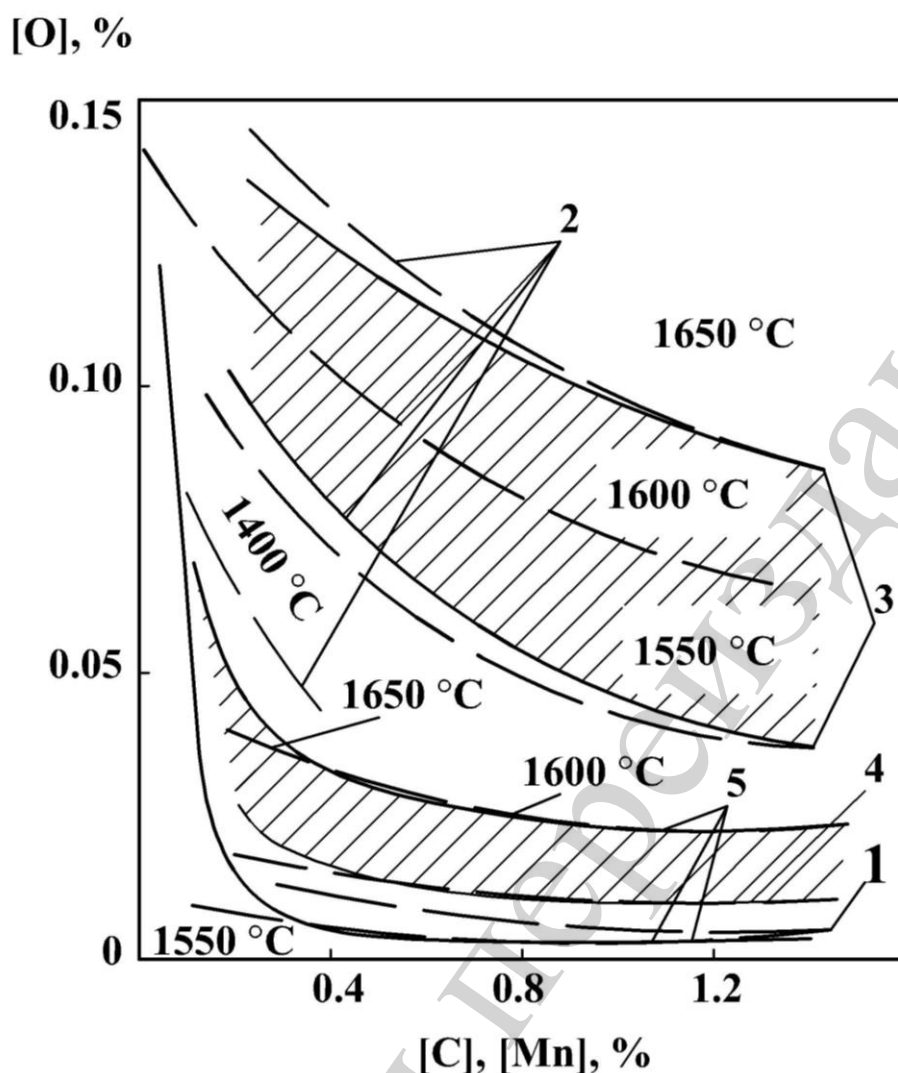


Рис. 3. Равновесные концентрации кислорода: 1 – с углеродом; 2 – с марганцем в чистой системе Fe–Mn–O; 3 – с основными шлаками электропечи; 4 – наблюдаемые с основными шлаками для мартеновских печей; 5 – равновесная концентрация [O] и [Mn] в присутствии основного шлака

Таким образом, задаваясь температурой ванны, можно определить константу равновесия марганца, а по величине этого параметра – определить содержание марганца в металле, зная содержание в шлаке закиси марганца и закиси железа.

6. Обсуждение результатов исследований по повышению интенсивности плавления электростали

Использование горячебрикетированных окатышей в шихте из металлических отходов не затрудняет автоматическую загрузку шихтовых материалов. При этом масса НВІ загружаемого в электродуговую печь составляет 40–60 % от общей массы шихты. Применение в процессе плавления НВІ обеспечивает получения стали и арматур из неё достаточно высокого качества, отвечающего евростандартом. Кроме того, представляет определенный интерес увеличение

количества НВІ в шихте из металлических отходов. Такой подход позволяет проводить выплавку стали из шихты, состоящей из легированных отходов и НВІ. Шихту для такой плавки можно составлять следующим образом. После расплавления содержание углерода в металле должно быть на 0,05–0,1 % ниже заданной марки стали, т. к. при легировании и раскислении содержание углерода несколько увеличивается. При этом шихта составляется только из отходов легированных сталей, образующихся как непосредственно на данном металлургическом заводе, так и поступающих с машиностроительных предприятий. При составлении шихты необходимо стремиться использовать максимальное количество отходов данной марки стали или близких к ней марок, а также НВІ. Такое рациональное использование компонентов шихты дает большую экономию легирующих элементов, электроэнергии и повышает производительность электропечей.

На плавках методом переплава отсутствует окислительный период. При правильном расчете шихты после расплавления сразу начинается восстановительный период, металл раскисляют, добавляют некоторые легирующие добавки и выпускают. Такая плавка, то есть плавка методами переплава легированных отходов, значительно короче по сравнению с обычной плавкой.

Для интенсификации процесса плавления стали в электродуговой печи помимо использования в шихте легированных отходов и НВІ весьма важное значение имеют процессы окисления таких элементов, как кремний и марганец. Качественное проведение окислительного процесса этих элементов способствует более качественному рафинированию стали и доведению температуры жидкой стали до требуемой величины вследствие протекания экзотермических реакций.

Зависимость равновесных концентраций кислорода и кремния при разных температурах при переменных значениях X_{SiO_2} в сопоставлении с раскислительной способностью углерода, показывает, что при высоких концентрациях углерода (1,5–3 %) наблюдается плавление чистого сплава Fe–C–O. В начале процесса плавления окисление кремния в этих условиях может происходить по двухстадийной схеме, то есть поначалу идет восстановление оксида железа, окисление кремния, а затем образование силикатных соединений. Далее окисление кремнезема происходит в шлаках за счет оксидов железа на границе металл-шлак.

Следовательно, кремний в количестве 0,35 %, как присадка, легко окисляется до следов в металлической фазе и не зависит от участия компонентов шихты и от высокого сродства их к кислороду в условиях плавления на границах металл-газ и металл-шлак. Это создает благоприятное условие для использования в шихте максимального количества НВІ и интенсификации процесса плавления шихты.

Зависимость состава продуктов окисления растворимого марганца в жидком железе от температуры и концентрации марганца в сплаве MnO–FeO показывает, что в обычных концентрациях марганца соотношение (MnO)/(FeO) колеблется от 0,5 до 2,5. При количестве углерода $>0,1 \text{ \% [C]}$ в ванне марганец не

окидается в жидком металле. Для окисления марганца количество углерода в расплаве должно быть менее 0,1 %. Раскисление металла ферромарганцем имеет другой механизм окисления марганца. В остальных случаях окисление марганца протекает на границах фаз металл-шлак или металл-газ.

Таким образом, можно отметить, что использование в шихте из металлических отходов переплава в сочетании с НВІ и регулирование процессов окисления кремния и марганца позволяют интенсифицировать процесс выплавки стали в электродуговой печи и получить сталь и арматурную продукцию, отвечающую требованиям евростандарта.

Однако данный подход обеспечивает рафинирование стали по сере и фосфору в пределах соответственного 0,014–0,035 и 0,017–0,028, что отвечает среднему уровню показателей рафинирования. Для осуществления более глубокого рафинирования электростали необходимо в дальнейшем исследовать технологию рафинирования стали продувкой порошками в печи и ковше.

7. Выводы

1. Установлено, что использование горячебрикетированных окатышей (НВІ) в процессах электродуговой плавки стали обеспечивает повышение интенсивности плавления. Это проявляется в том, что с использованием такого технологического решения удалось сократить продолжительность плавки на 15–20 %. Установлено, что использование горячебрикетированных окатышей (НВІ) обеспечивает годный выход металла более 90 % от общей массы загружаемой печи шихты, в зависимости от последовательности загрузки компонентов металлической шихты. Однако из шихты, в составе которой содержатся горячебрикетированные окатыши, годный выход полученной стали меньше на 1,5 %, чем в случае применения шихты, состоящей только из металлических отходов. Это связано с присутствием неметаллических и других соединений на этих окатышах.

2. Отмечено, что интенсивность появления новой фазы в однородном жидком металле (продукты окисления шлакообразующих компонентов) значительно выше, чем при окислении углерода и образовании СО. Процессы окисления кремния и марганца были оценены и проанализированы, а также была конкретизирована некоторая информация о термодинамике их реакций на границе металл – шлак. В результате такого подхода было достигнуто рафинирование арматурной стали. Количество серы и фосфора в ней составляло соответственно, 0,14–0,035 и 0,017–0,028. Термодинамический анализ реакций окисления кремния и марганца при электроплавлении стали показало, что окисление этих элементов происходит как на границах металл – шлак и металл – газ, так и внутри металлической фазы, независимо от присутствия других компонентов.

Литература

1. Явойский В. И. Теория процессов производства стали. М.: Металлургия, 1993. 450 с.
2. Ефроймович Ю. Е. Оптимальные электрические режимы дуговых сталеплавильных печей. М.: Металлургия, 1996. 158 с.

3. Мюллер Ф. Электросталеплавильное производство в начале XXI века // Сталь. 2004. № 11. С. 31–34.
4. Городец В. Г., Гаврилова М. Н. Производство стали в дуговой печи. М.: Metallurgia, 1986. 208 с.
5. Производство стальных отливок: учеб. / Козлов Л. Я., Колокольников В. М., Вдовин К. Н. и др.; под ред. Л. Я. Козлова. М.: «МИСИС», 2003. 352 с.
6. Кудрин В. А. Теория и технология производства стали: учеб. М.: «Мир», ООО «Издательство АСТ», 2003. 528 с.
7. Гусовский В. Л., Оркин Л. Г., Тымчак В. М. Методические печи. М.: Metallurgia, 2010. 430 с.
8. Процессы и машины электрометаллургического производства: монография / Рахманов С. Р., Топалов В. Л., Гасик М. И., Мамедов А. Т., Азимов А. А. Баку-Днепр: «Системные технологии» - Издательство «Сабах», 2017. 568 с.
9. Dunp E., Pardaens S., Freibnuth A. Fachberichte Hüttenpraxis // Metallweiterverarbeitung. 2013. Vol. 21, Issue 10. P. 776–779.
10. Кнеп К., Rommerswinkel H. W. Arch. Eisenhwttenwesen. 2015. Issue 8. P. 493–498.
11. Olette M., Gateller C. Clean steel // Proc. Engl. 2nd Int. Conf. Balatonfüred, 2011. P. 122–137.
12. Sidorenco M. F., Magidson I. A., Smirnov N. A. Scan inject // 3rd International Conference of Retining on iron and steel by powder injection. Lulea, 2013. P. 7/1–7/36.
13. Трубин К. Г., Ойкс Г. Н. Metallurgia стали. М.: Metallurgia, 1997. 515 с.
14. Ефимов В. А. Разливка и кристаллизация стали. М.: Metallurgia, 2006. 550 с.
15. Поволский Д. Я. Раскисленные стали. М.: Metallurgia, 1992. 207 с.
16. Кудрин В. А. Metallurgia стали. М.: Metallurgia, 1991. 488 с.
17. Бигеев А. М. Metallurgia стали. М.: Metallurgia, 2007. 440 с.
18. Bewar J. Fachber. Hüttenprax // Metallweiterverarbeiten. 2011. Issue 1. P. 55–58.
19. Yashimura M., Yochikawa S. Mitsubishi sted // Mtg. Techn, Rev. 2010. Vol. 14, Issue 1-2. P. 1–12.
20. Abratis H., Langhammer H. J. Radex Kdsh. 2011. Issue 1-2. P. 436–442.
21. Ицкович Г. М. Раскисление стали и модифицирование неметаллических включений. М.: Metallurgia, 2011. 306 с.
22. Ойкс Г. Н., Иофоре Х. М. Производство стали. 4-е изд. М.: Metallurgia, 2009. 525 с.
23. Трубин К. Г., Ойкс Г. Н. Metallurgia стали. М.: Metallurgia, 2004. 535 с.