

Міністерство освіти і науки України
ДНІПРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Г.Ю. Крячко

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни «Теоретичні основи процесів (за фахом)» Розділ 1 «Теоретичні основи металургійних процесів»

для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальності
136. Металургія освітньо-професійної програми
«Металургія чорних металів»

ЗАТВЕРДЖЕНО:
Редакційно-видавничою секцією
науково-методичної ради ДДТУ
« __ 17 __ » ____ 01 ____ 2019

Протокол №1

Кам'янське
2019

Розповсюдження і тиражування без офіційного дозволу Дніпровського державного технічного університету **заборонено**.

Конспект лекцій з дисципліни «Теоретичні основи процесів (за фахом)». Розділ 1 «Теоретичні основи металургійних процесів» для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальності 136 - «Металургія» освітньо-професійної програми «Металургія чорних металів»/Укл.: Крячко Г.Ю. Кам'янське, ДДТУ, 2019, 68 с

Укладач: Г.Ю.Крячко

доц., канд. техн. наук

Рецензент: В.М.Самохвал

доц., канд. техн. наук

Затверджено на засідання кафедри МЧМ
«09» січня 2019р., протокол №1

Коротка анотація видання У конспекті лекцій наведені теоретичні основи металургійних процесів виробництва чорних металів

ЗМІСТ

1	КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛІВ, РУД І МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ.....	5
		
	1.1 Промислова класифікація металів.....	5
	1.2 Класифікація руд.....	5
	1.3 Класифікація металургійних процесів.....	6
2	СУЧАСНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ЧОРНИХ МЕТАЛІВ.....	9
	2.1 Доменний процес.....	9
	2.2 Киснево-конвертерний процес.....	11
	2.3 Виплавка сталі в електропечах.....	13
	2.4 Місце України у світовому виробництві чорних металів.....	15
3	ОСНОВИ ТЕОРІЇ ГОРІННЯ.....	17
	3.1 Загальна характеристика процесів горіння.....	17
	3.2 Загальні термодинамічні закономірності реакцій горіння в системі вуглець - кисень.....	17
	3.3 Кінетика взаємодії газоподібного окислювача з вуглецем.....	19
4	ПРОЦЕСИ ДИСОЦІАЦІЇ І УТВОРЕННЯ КАРБОНАТІВ, ОКСИДІВ І СУЛЬФІДІВ.....	22
	4.1 Термічні закономірності процесу дисоціації.....	22
	4.2 Особливості дисоціації оксидів.....	25
	4.3 Особливості дисоціації сульфідів.....	27
5	ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ ВІДНОВЛЕННЯ МЕТАЛІВ ІЗ ОКСИДНИХ ФАЗ.....	28
	5.1 Загальна характеристика процесів відновлення.....	28
	5.2 Відновлення заліза воднем.....	29
	5.3 Відновлення заліза моно оксидом вуглецю.....	30
	5.4 Відновлення за участю розплавів.....	31
6	ВЛАСТИВОСТІ І ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ РІД КОГО МЕТАЛУ.....	34
	6.1 В'язкість рідких металів.....	35
	6.2 Густина рідких металів.....	36
	6.3 Поверхневий натяг.....	37
7	РОЗЧИН ДОМІШОК В РІДКОМУ ЗАЛІЗІ.....	40
	7.1 Розчин вуглецю.....	40
	7.2 Розчин кремнію.....	41
	7.3 Розчин марганцю.....	42
	7.4 Розчин нікелю, кобальту, хрому і молібдену.....	42
8	РОЗЧИН СІРКИ В РІДКОМУ ЗАЛІЗІ І ЙОГО СПЛАВАХ.....	43
9	МЕТАЛУРГІЙНІ ШЛАКИ.....	46
	9.1 Функції шлаків.....	46
	9.2 Хімічний і мінералогічний склад шлаків.....	46
	9.3 Методи опису властивостей шлаку.....	47
	9.4 Фізичні властивості шлаків.....	48
10	ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОКИСЛЮВАЛЬНОЇ ПЛАВКИ.....	52

10.1	Окислювання кремнію.....	52
10.2	Окислювання марганцю.....	54
10.3	Особливості реакцій оксидації вуглецю.....	56
10.4	Окислювання фосфору.....	59
11	ПРОЦЕСИ РОЗКИСЛЮВАННЯ СТАЛІ	62
12	ЛЕГУВАННЯ СТАЛІ.....	65
	Список рекомендованої літератури.....	67

1. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛІВ, РУД І МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

1.1 Промислова класифікація металів

Всі метали поділяють на дві групи: чорні і кольорові.

Чорні метали. До них відносять залізо і його сплави, а також марганець, ванадій і хром, оскільки їх виробництво пов'язане з виплавленням сплавів заліза.

Кольорові метали. Ці метали поділяють на наступні чотири групи:

1). важкі кольорові метали, котрі поділяють на основні – мідь, свинець, цинк, олово, що отримуються в суттєвих обсягах і метали, які виробляються в невеликій (відносно основних) кількості – кадмій, кобальт, миш'як, сурма, вісмут, ртуть;

2). легкі кольорові метали також поділяються на основні – алюміній, магній, титан, натрій і молодші – берилій, литій, барій, кальцій, стронцій, калій;

3). благородні метали – золото, срібло, платина і метали платинової групи – осмій, іридій, родій, рутеній, паладій;

4). рідкі метали – поділяють на ряд груп:

а) тугоплавкі – вольфрам, молібден, тантал, ніобій, цирконій, ванадій;

б) розсіяні – талій, галій, германій, індій, реній, гафній, рубідій, цезій та інші;

в) рідкоземельні – лантан і лантаніди;

г) радіоактивні – полоній, радій, уран, торій, актиній, платоній, нептуній та інші трансуранові метали.

Легкі кольорові метали відрізняються від важких за густиною. У перших вона знаходиться в межах від 0,53 (*Li*) до 4,5 (*Ti*), у других – від 5-6 (*As, Zn, Sb*) до 13,6 т/м³ (*Hg*).

Благородні (або дорогоцінні, коштовні) метали відрізняються від інших малою хімічною активністю, не з'єднуються безпосередньо з киснем.

Радіоактивні метали виділені в самостійну групу внаслідок особливих, притаманних їм радіоактивних властивостей, котрі використовуються в атомній промисловості (уран, торій, плутоній та інш.)

1.2 Класифікація руд

Основна сировина для отримання металів – руди. Рудою називають таку горну породу, із якої метал може бути вилучений з економічною вигодою при визначеній його концентрації в цій гірській породі.

Мінімальний вміст металу в руді не залишається постійним, а залежить від рівня розвитку техніки і технології в конкретній галузі металургії.

За хімічним складом руди поділяють на наступні види:

- 1) самородні, в котрих метали присутні в свободному стані (золото, срібло, мідь, платина);
- 2) окислені, в котрих метали знаходяться у вигляді кисневих з'єднань, карбонатів або гідратів $[\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PbCO}_3, \text{Al}(\text{OH})_3]$;
- 3) сульфідні ($\text{FeS}, \text{PbS}, \text{Cu}_2\text{S}, \text{NiS}$), в котрих метали знаходяться у вигляді сірчанистих з'єднань; грані сульфідних мінералів мають характерний металічний блиск.

За структурою руда неоднорідна і складається із наступних мінералів:

- 1). рудні мінерали першого основного металу;
- 2). рудні мінерали інших основних металів (поліметалічні руди); наприклад свинцево-цинкові або мідно-нікелеві руди;
- 3). мінерали – супутники рудних мінералів (золото, срібло, рідкі і розсіяні метали), що знаходяться окремо, або в твердих розчинах з основними мінералами. Наприклад супутники свинцю і цинку – кадмій, індій, талій та інші рідкі метали;
- 4). основна маса руди – пуста порода (що не містить цінних металів); вона складається із кварцю, силікатів, алюмосилікатів та інших складних мінералів.

При переробці руди необхідно добиватися повного комплексного використання її цінних складових.

1.3 Класифікація металургійних процесів

Процеси, мета яких полягає у вилученні металів із руд або інших матеріалів, називаються металургійними процесами.

Всі металургійні процеси поділяються на дві різко відмінні одна від одної групи: пірометалургійні і гідрометалургійні процеси.

1.3.1 Пірометалургійні процеси

В більшості випадків ці процеси відбуваються при високих температурах і часто з розплавленням матеріалів. Пірометалургійні процеси в свою чергу за температурою і за характером фаз, що приймають в них участь поділяються на дві великі групи: обпал і металургійна плавка.

Обпал – це такий металургійний процес, котрий ведуть при високій температурі, часто навіть без частково розплавлення фаз.

Всі процеси при обпалі проходять між твердими і газоподібними фазами при температурах 1000-1200°C. Серед процесів обпалу поширених в чорній металургії є наступні:

1) **Кальцинуючий обпал** (прокалювання). Мета його змінити хімічний склад тих рудних мінералів, котрі знаходяться в сировині. Тут відбуваються в основному реакції дисоціації. Такому обпалу підлягають карбонати при 1000-1200°C.



2) Обпал з агломерацією (спіканням) – процес, за якого дрібний і порошкоподібний матеріал обертається в кусковий. Цей процес здійснюється за рахунок рекристалізації матеріалу без утворення рідкої фази або за рахунок утворення деякої кількості рідкої фази, котра при застиганні зв'язує (склеює) дрібні частинки в кусковий продукт. За рахунок рекристалізації при обпалі отримують з крихких сирих залізорудних обкотишів міцну доменну сировину для виробництва чавуну. Головною за обсягом виробництва доменну сировину агломерат виробляють на конвеєрних машинах методом спікання.

3) **Відновлювальний обпал** поділяється на магнетизуючий і відновлювальний. В чорній металургії при 500-700°C застосовується магнетизуючий обпал окислених залізних руд:

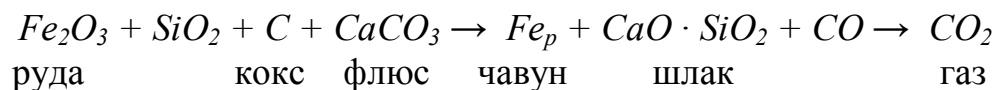


Цей вид обпалу застосовується на гірничо-збагачувальних комбінатах перед збагаченням бідних залізних руд з метою переведення слабо магнітних з'єднань (Fe_2O_3) в сильно магнітні (Fe_3O_4).

Металургійні плавки. В цих процесах рідкі фази відіграють основну роль, але це не тільки розплавлення, а складний процес, що супроводжується чисельними хімічними перетвореннями. В загальному випадку вихідні тверді речовини реагують між собою і із газоподібною фазою, створюючи суму рідких фаз та змінену газоподібну фазу. Утворені рідкі фази мають взаємну розчинність і тому розділяються. Металургійні плавки поділяються на рудні і рафіновочні.

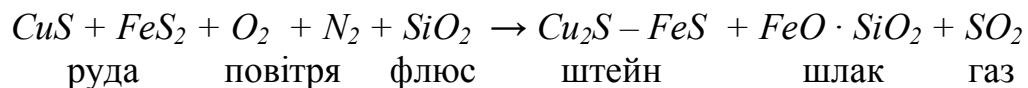
Рудні плавки - це ті, в котрих обробці підлягає рудна сировина (агломерат, обкотиші, руда). За характером хімічних реакцій вони поділяються на наступні види:

1) **відновлювальна плавка** наприклад доменний процес:



Чавун і шлак – дві рідини, розділяються за густиною (зверху шлак, знизу чавун);

2). *окислювальна концентраційна плавка*. Мета її – переведення металу в збагачений продукт – штейн (сплав сульфідів металів). Приклад плавка мідних або нікелевих руд на штейн



3). *електроліз розплавлених солей* (електролітична плавка). Електролізом розплавлених солей (хлоридів, фторидів та інш.) можна отримати в вільному вигляді будь-який метал;

4). *металотермічні плавки*. Для чорної металургії має значення отримання цінних безвуглецевих феросплавів – ферованадію, фероніобію, фероцирконію, феромолібдену та ін.

Рафінувальні плавки Мета їх – рафінування металів від домішок. При цьому використовують різницю у властивостях основного металу і металів домішок. Серед різновидів цих плавок в чорній металургії має поширення окислювальне рафінування. Воно засноване на різній спорідненості до кисню основного металу (*Fe*) і домішок (*C, Si, P*).

Контрольні питання

1. Які елементи відносять до групи чорних металів?
2. Дайте характеристику чотирьох груп кольорових металів.
3. Перелічіть основні види металургійних руд.
4. Дайте характеристику металургійного обпалу.
5. Поясніть різницю між рудними і рафінувальними плавками.

2. СУЧАСНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ЧОРНИХ МЕТАЛІВ

Чорні метали та їх сплави отримують в доменних і електричних печах, конвертерах та інших окремих агрегатах. Найбільш поширеним в світі способом отримання первинного залізного сплаву – чавуну для подальшої переробки є доменний.

2.1 Доменний процес

Чавун виплавляють в доменних шахтних печах (рис.2.1). Процес доменної плавки безперервний. Зверху в піч завантажують сировинні матеріали (агломерат, обкотиші, кокс), а в нижню частину (горн) крізь фурмені пристрої подають нагріте стиснене повітря, збагачене киснем і додаткове паливо, найчастіше пиловугільне. Отримані від спалювання палива гарячі відновлювальні гази проходять крізь стовп шихти і віддають їм свою теплову і хімічну енергію. Рудна шихта опускається вниз, нагрівається, відновлюється і плавиться. Розплав, стікаючи вниз крізь коксовий масив, розділяється за густиною на дві рідкі фази – чавун і шлак. Шлак являє собою відносно легкий розплав баластних оксидів, що не містять залізо і потрапляють в піч разом із сировинними матеріалами, накопичується в горні над шаром важкого чавуну. Періодично продукти плавки (чавун і шлак) випускаються за графіком крізь спеціальні отвори (чавунні льотки) в нижній частині горна.

Всі фізико-хімічні процеси в доменній печі поділяють на три групи: процеси окислення (горіння) палива, процеси відновлення заліза та інших елементів і процеси плавлення.

Процеси окислення, або горіння палива протікають в горні доменної печі в окислювальних зонах біля фурм. Горіння відбувається за рахунок кисню нагрітого до 1100-1200°C дуття. На початку окислювачем слугує кисень



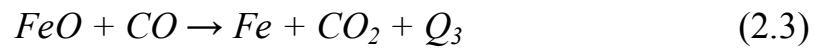
а потім діоксид вуглецю, що утворився за реакцією



Таким чином, кінцевим продуктом горіння вуглецю в горні є монооксид вуглецю - головний відновник в доменному процесі.

Процеси відновлення відбуваються у всьому об'ємі робочого простору печі за виключенням окислювальних зон в горні. В доменній печі відновлюються оксиди Fe , Mn , S , i P , S і деяких інших елементів.

Відновлювачами в доменній печі є монооксид вуглецю CO , водень, що потрапляє в піч з вологою дуття і додатковим паливом H_2 , а також твердий вуглець C . Оксиди заліза в печі відновлюються газами (посереднє, непряме відновлення).



і за рахунок витрачання вуглецю (пряме відновлення)

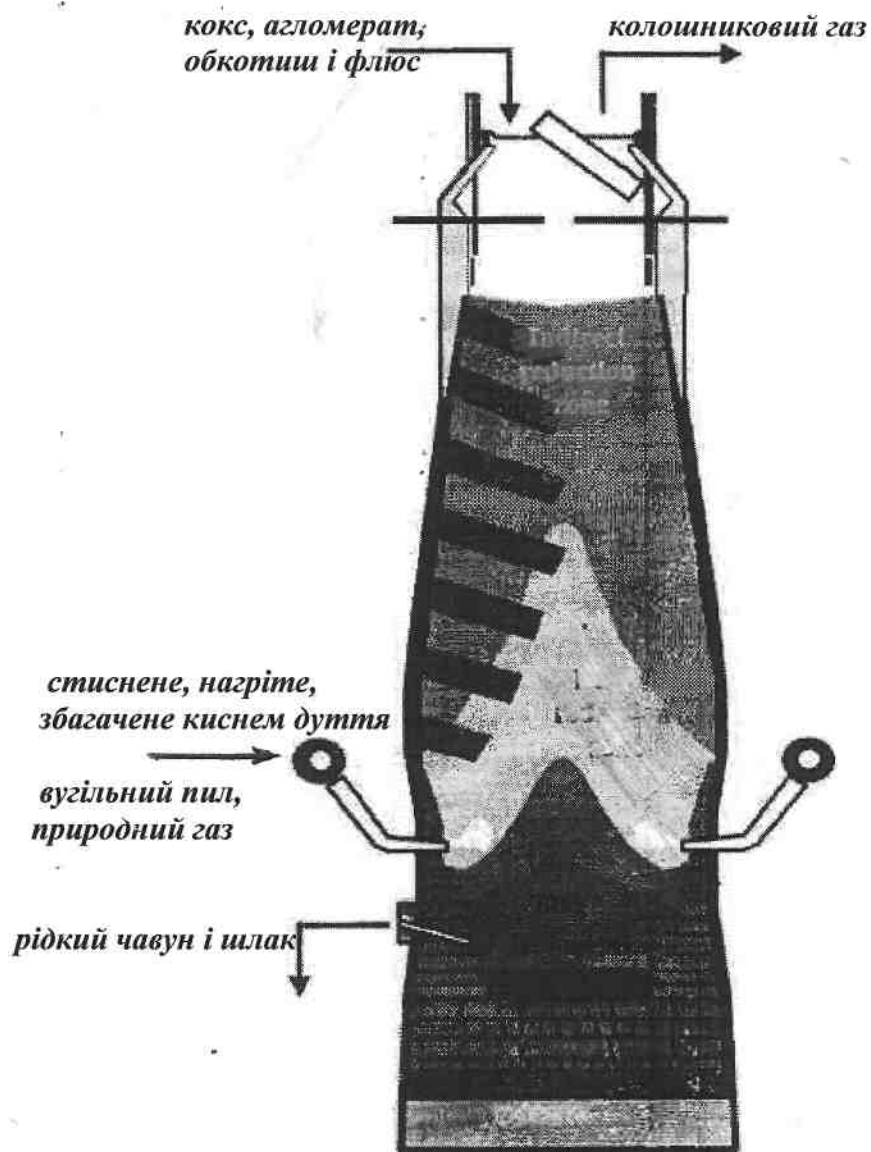


Рисунок 2.1 Схема доменних печі і процесу

Процеси плавлення поділяють на процеси утворення чавуну і шлаку. У свіжовідновленому залізі, що утворюється у куску рудного матеріалу на деякому горизонті печі активно розчиняється вуглець, що міститься і в газі і в коксі. Це різко знижує температуру плавлення металу – якщо температура плавлення чистого Fe складає $1535^{\circ}C$, то чавун із вмістом вуглецю $4,3\%$ має цю температуру в межах $1130-1135^{\circ}C$. Після розплавлення науглецьований метал у вигляді крапель і цівок стікає вниз і накопичується в металоприймачі (горні). Пуста порода і флюси (якщо шихта містить флюс) розплавляються дещо пізніше при більш високих температурах (зазвичай більше $1200-1300^{\circ}C$). Шлаковий розплав цівками стікає в горн проміж кусками коксу (кокс єдиний матеріал, що залишається твердим після шлакоутворення). Шлак як легка субстанція розміщується над шаром чавуну. При сумісному стіканні чавуну і шлаку і взаємодії їх в горні формується кінцевий склад чавуну – відбувається знесірчення, відновлення оксидів деяких елементів, що потребують підвищених витрат тепла.

2.2 Киснево-конвертерний процес

Киснево-конвертерний процес – це виплавка сталі із рідкого переробного чавуну з температурою $1250-1400^{\circ}C$ в конвертері з основною футерівкою і продувкою киснем зверху крізь водоохолоджувальну фурму. Кисневий конвертер (рис.2.2) являє собою футерований всередині посудину грушоподібної форми зі сталевим кожухом, який має зверху отвір – горловину. Горловина служить для введення в порожнину конвертера кисневої фурми, відведення газів, завантаження брухту і шлакоутворюючих матеріалів, заливання чавуну і зливання шлаку.

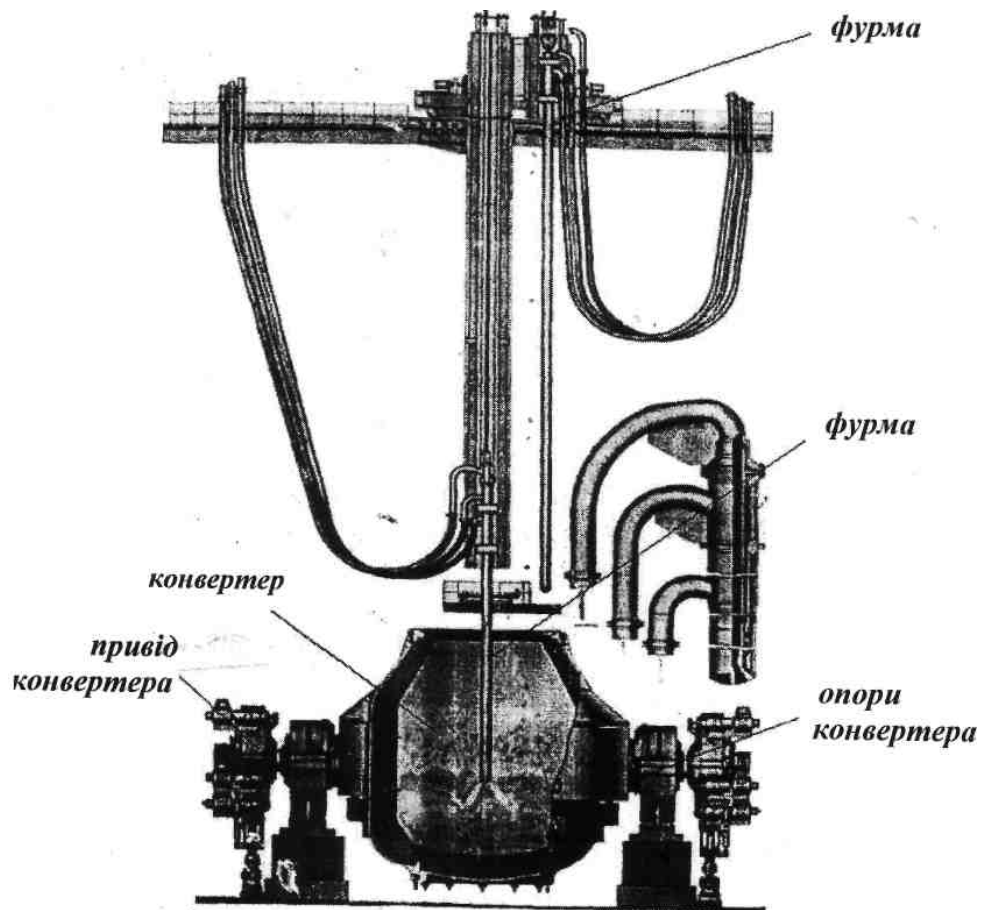


Рисунок 2.2 Кисневий конвертер з продуванням кисню зверху

Технологія плавки в конвертері передбачає завантаження брухту в нахилений агрегат (рис. 2.3,а) заливання чавуну (рис.2.3,б), введення фурми в конвертер після переведення останнього в робочий вертикальний стан (рис.2.3, в) подачу кисню крізь фурму (рис.2.3, г) з одночасним завантаженням шлакоутворюючих. Після продувки конвертер переводять в горизонтальний стан, відбирають проби металу і шлаку і вимірюють температуру, яка повинна бути в межах $1580-1650^{\circ}\text{C}$. Якщо сталь відповідає за складом заданій марці сталі, випускають сталь в ківш крізь сталевипускний отвір (рис.2.,3,д). Шлак зливають крізь горловину у шлакову чашу при нахилі конвертера (рис.2.3,е).

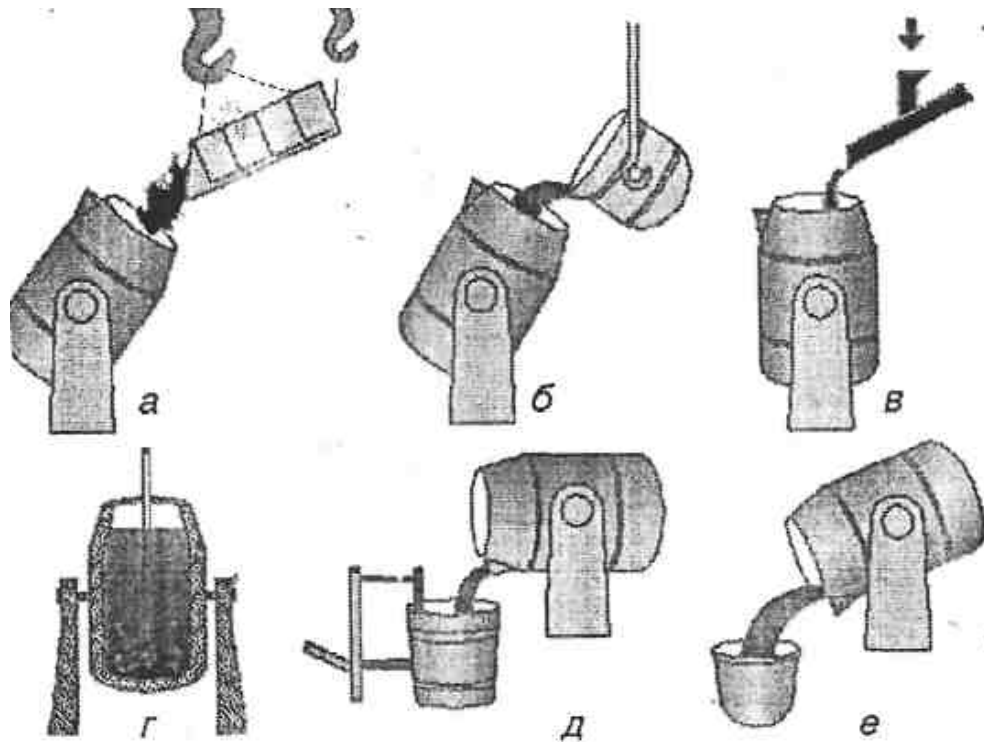
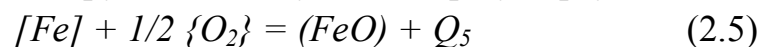


Рисунок 2.3 Процес плавки в кисневому конвертері:

- а) - завантаження брухту; б) - заливання чавуну;
 в) – засипання добавок; г) – продувка киснем;
 д) – випуск сталі; е) – випуск шлаку.

Основними шихтовими матеріалами киснево-конвертерного процесу є рідкий чавун, сталевий брухт, вапно, залізна руда (агломерат, обкотиші), боксит, плавиковий шпат.

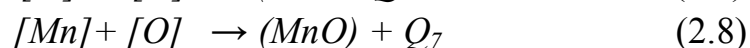
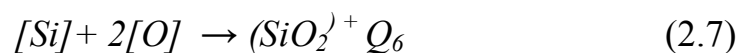
В конвертері складові чавуну окислюються як газоподібним киснем, так і киснем, що розчиняється в період продувки в металі і шлаку. В місці контакту кисневого струменю з чавуном в першу чергу окислюється залізо:



оскільки концентрація Fe в ванні в багато разів вище концентрації елементів домішок. Утворений закис заліза розноситься по всій ванні, розчиняється в шлаку і в металі, збагачуючи метал киснем:



Більша частина домішок чавуну окислюється розчиненим в металі киснем за реакціями:



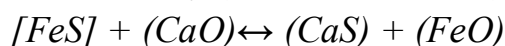
Деяка кількість домішок окислюється на границі шлаку $\rightarrow$ метал оксидами заліза шлаку (FeO , Fe_2O_3) і в результаті безпосередньої взаємодії з газоподібним киснем.

Сталь, що випускається з конвертера, повинна бути нагріта до 1600-1650°C, в той час, коли рідкий чавун перед заливанням в конвертер зазвичай має температуру 1250-1400°C. Джерелом тепла для реалізації плавки є тепло, що виділяється при окисленні домішок чавуну. Оскільки тепла виділяється значно більше, то створюються умови переплавлення в конвертері до 25-30% сталевих брухту.

В кисневому конвертері створюються сприятливі умови для видалення шкідливої домішки фосфору.



Десульфуріяція металу в конвертері утруднена внаслідок значної кількості FeO в шлаку (зазвичай до 20%)



Тому коефіцієнт розподілу сірки між шлаком і металом $(S) / [S]$ складає від 2 до 12, тоді як в доменному процесі може досягати 100.

2.3 Виплавка сталі в електродугових печах

В електродугових печах можна здійснити будь-які металургійні процеси створюючи окислювальну, відновлювальну або нейтральну атмосферу. Тому в них виплавляють високолеговані, інструментальні, нержавіючі та інші сталі спеціального призначення.

Дугова електродугова піч має сталевий кожух зі сферичним днищем. Всередині кожух футерований теплоізоляційною і вогнетривкою кладкою. (рис. 2.4) Плавильний простір печі накривають зйомним склепінням. Піч має робоче вікно і випускний отвір зі зливним жолобом. Піч має механізми повороту ванни і нахилу.

Дугова електросталеплавильна піч живиться трьохфазним змінним струмом і має три вертикально розміщених електроди. Електроенергія в цих печах обертається в тепло в дугах і передається металу і шлаку випромінюванням.

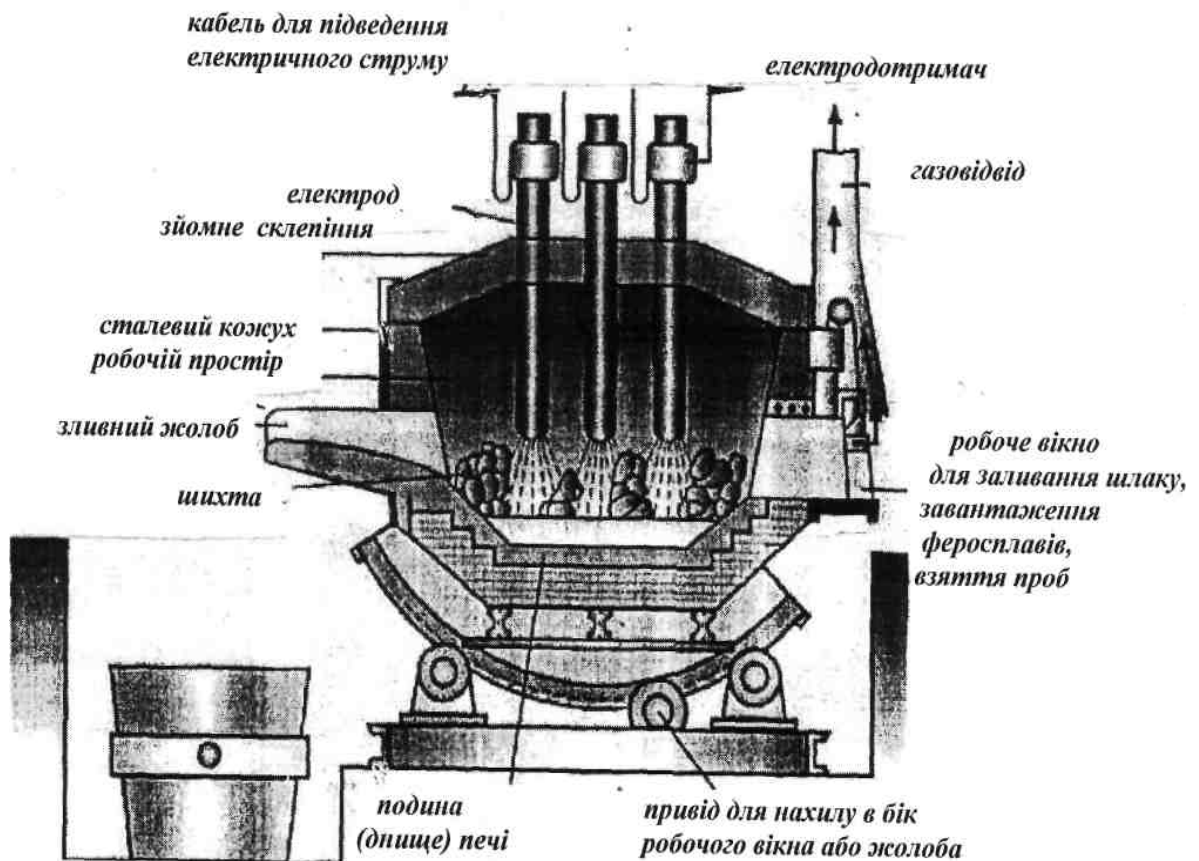


Рисунок 2.4 Схема дугової сталеплавильної печі

Основними матеріалами для виробництва електросталі служать сталевий брухт, леговані металовідходи, переробний чавун, шлакоутворюючі окислювачі, розкислювачі, легуючі та науглецьовуючі компоненти.

Існують два види технології плавки в дуговій печі – плавка на «свіжій» вуглецевистій шихті і плавка на шихті із легованих відходів.

Задача плавки з окислення на «свіжій» шихті в електропечі з основною футеровкою – видалити із металу фосфор, газу (водень і азот) сірку, кисень, неметалеві вкраплення, отримати сталь заданого складу.

2.4 Місце України в світовому виробництві чорних металів

З 48 країн світу мають доменне виробництво, Україна у 2016 році посідала восьме місце з обсягом 23,6 млн. т/рік чавуну. Із 42 країн – видобувачів залізної руди України на шостому місці з обсягом 75 млн т /рік. В світі у 2016 році 93 країни виробляли сталь загальним обсягом 1 млрд 627 млн т. Тоді Україна в світовому рейтингу посідала 10 місце з обсягом сталеваріння 24, 22 млн. т /рік. Тобто на сьогодні Україна залишається досить потужною металургійною державою з суттєвим внеском в економіку країни.

Контрольні питання

- 1. Проясніть схему реалізації доменного процесу.*
- 2. Дайте характеристику групам фізико-хімічних процесів доменної плавки.*
- 3. Поясніть сутність киснево-конвертерного процесу.*
- 4. Які фізико-хімічні перетворення відбуваються в киснево-конвертерному процесі?*
- 5. Яким чином відбувається виплавка сталі в дугових електродних печах?*
- 6. Охарактеризуйте місце України в світовій чорній металургії.*

3. ОСНОВИ ТЕОРІЇ ГОРІННЯ

3.1 Загальна характеристика процесів горіння

Оснoву горіння складають самоприскорюючі реакції окислення горючих речовин палива, в результаті яких вихідні речовини (паливо та окислювач) перетворюються в продукти згорання, тобто в нові речовини з іншими фізичними і хімічними властивостями.

Перебіг металургійних процесів відбувається за високих температур, утворюваних при згорянні палива. Залежно від виду палива (твердого, рідкого, газоподібного) та способу його спалювання, продукти горіння можуть мати як відновний, так і окислювальний характер по відношенню до систем, присутніх в металургійних агрегатах. Тому продукти горіння є не тільки теплоносієм, що забезпечує необхідні температурні умови в печі, але й активним учасником металургійних реакцій.

Характерною ознакою горіння є швидкоплинний процес, що супроводжується інтенсивним виділенням теплоти і різким підвищенням температури. Для протікання хімічної реакції між горючими речовинами палива і окиснювачем слід створити фізичний контакт між молекулами речовин, що взаємодіють і довести молекули до такого стану, за якого стають можливими хімічні реакції між ними. Фізичний контакт здійснюється в процесі утворення горючої суміші, а хімічний реакційний при її спалахуванні.

Розрізняють повне горіння, тобто без втрат теплоти, наприклад в пальниках горнів агломераційних машин, і неповне, тобто з втратами теплоти, але з утворенням гарячих відновних газів, наприклад в доменній печі.

3.2 Загальні термодинамічні закономірності реакцій горіння в системі вуглець - кисень

Вуглець за будь-яких металургійних процесів є твердою фазою з низькою пружністю пари, бо температура його возгонки близька до 4000 K , що значно перевищує температуру в металургійних агрегатах. Тому у складі газової фази (C-O) вуглець бере участь тільки у вигляді сполук CO та CO₂, що утворюються за реакціями:



Першу з цих реакцій зазвичай називають реакцією неповного горіння, другу - реакцією повного горіння вуглецю.

Перебіг третьої та четвертої реакції на відміну від двох перших може відбуватися в обох напрямках.

Загальні термодинамічні закономірності, притаманні процесам горіння вуглецю, якнайпростіше з'ясовуються за допомогою аналізу залежності величин ΔG° від температури для реакцій системи $C - O$ (рис 3.1).

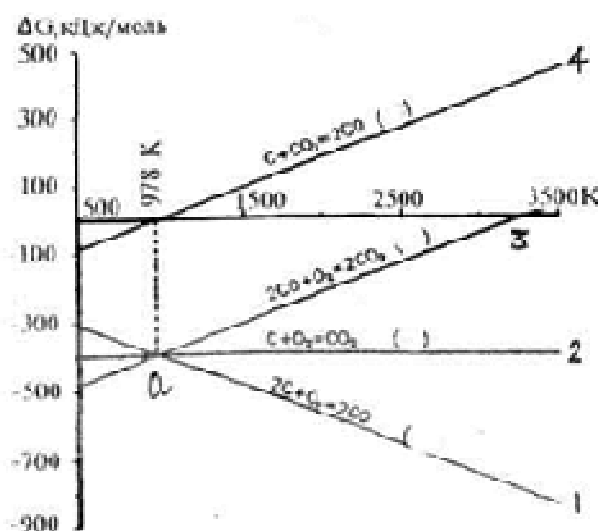


Рисунок 3.1 - Залежність величини ΔG° від температури для реакції системи $C - O$

Пряма 1 при надлишку вуглецю відноситься до реакції $2C + O_2 = 2CO$; її температурний хід показує, що хімічна спорідненість до кисню в умовах утворення CO з підвищенням температури зростає.

Ця властивість вуглецю відіграє надто велику роль у металургійних процесах; з нею наприклад, тісно пов'язані питання відновлення металів вуглецем та оксидації вуглецю, розчиненому у ферумі.

Зміни ΔG° у функції від T для реакції $C + O_2 = CO_2$ з надлишком кисню ілюструються прямою 2, що має майже горизонтальний хід, з дуже слабким зниженням у напрямку зростання температури. Для реакції $2CO + O_2 = 2CO_2$ залежність ΔG° від T зображується висхідною прямою 3. Отже, хімічна спорідненість оксиду вуглецю до кисню з підвищенням температури падає.

Прямі 1, 2 і 3 перетинаються при 978 K (точка a). Праворуч точки перетинання пряма 1 проходить нижче двох інших. Це означає, що в області високих температур перебіг реакції $2C + O_2 = 2CO$ характеризується зниженням термодинамічного потенціалу.

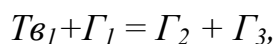
Ліворуч точки *a*, тобто при низьких температурах, найбільшими негативними значеннями ΔG° характеризується реакція $2CO + O_2 = 2CO_2$.

Результати термодинамічного аналізу системи C - O свідчать про те, що із підвищенням температури CO стає більш стійкішим оксидом у порівнянні з CO_2 ; при низьких температурах виникають протилежні співвідношення.

Цим пояснюється енергійна взаємодія вуглецю з вуглекислим газом при високих температурах та розпад оксиду вуглецю за реакцією (3.4) при низьких температурах.

3.2 Кінетика взаємодії газоподібного окислювача з вуглецем

Взаємодія твердого вуглецю з окиснювачем є типово гетерогенним процесом і описується схемою:



в котрій тверда фаза витрачається. Цей процес має наступні стадії:

1. Доставка окислювача з ядра газового потоку до поверхні розділу фаз.
2. Адсорбція окислювача на поверхні вуглецю.
3. Утворення адсорбованих продуктів реакції на поверхні.
4. Десорбція продуктів в газову фазу.
5. Відвід продуктів в газову фазу.

При цьому стадії 2,3,4 тісно пов'язані і характеризуються як хімічні стадії 1, 5 є стадіями переносу реагентів або дифузійними. У будь якому виділеному об'ємі, що має постійну температуру, окремі молекули рухаються з різними швидкостями, тобто мають різні кінетичні енергії. Хімічна реакція може відбуватися лише в тому випадку, якщо співударяння молекул відбудеться з енергією, достатньої для руйнації старих внутрішньо молекулярних зв'язків.

Не будь які співударяння молекул або інших хімічних частинок приводять до взаємодії, а лише тільки ефективні, тобто співударяння частинок, сумарна енергія яких більше якогось повного значення. Це «порогова» енергія, або мінімальна енергія, яку потрібно надати молекулі, щоби подолати внутрішні молекулярні сили зчеплення, називається енергією активації E_a даної реакції. Після отримання такої енергії внутрішні зв'язки в молекулі руйнуються і вона (молекула) стає готовою для утворення енергії активації.

На рис. 3.2 умовно показано процес протікання реакції і енергія активації

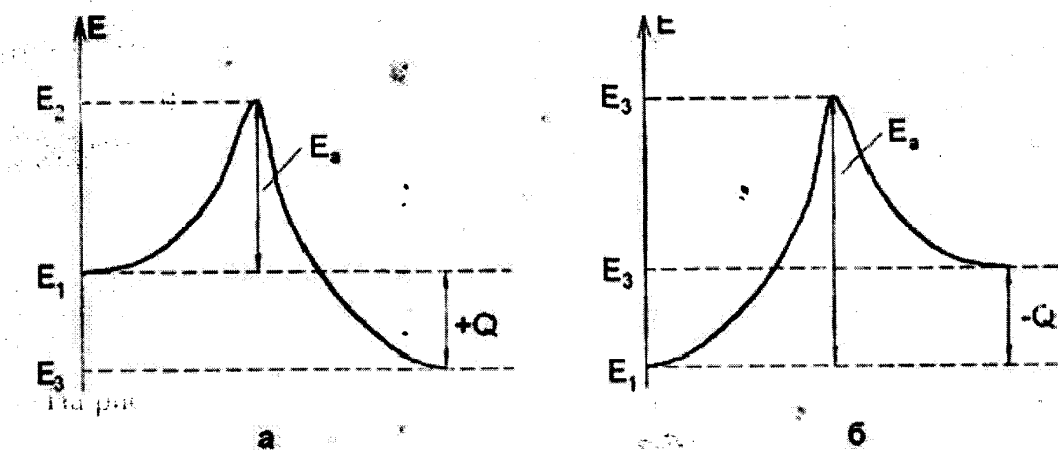


Рисунок 3. 2 Енергія активації і тепловий ефект реакції:

а - екзотермічна реакція; *б* - ендотермічна реакція.

В стані 1 молекули вихідних речовин мають запас внутрішньої енергії E_1 , не достатній для руйнування молекул при їх зіткненні.

Для здійснення прямої реакції до системи необхідно підвести деяку кількість енергії E_a . Вона і є енергією активації прямої реакції. При цьому молекули пере

ходять в стан (2) з внутрішньою енергією $E_2 = E_1 + E_a$

В стані (2) молекули при зіткненні вступають в хімічну реакцію з утворенням продуктів реакції і виділенням теплоти. Після охолодження продуктів реакції до початкової температури (стан 3) внутрішня енергія продуктів згорання (в реакціях горіння) буде рівний E_3 , а кількість енергії, що виділилась $E_2 - E_3$.

Різниця між енергією, що виділилась і енергією активації E_a , яка поглинається в процесі активації молекул, являє собою тепловий ефект реакції $Q = E_2 - E_3$.

Якщо ця різниця позитивна (рис.3.2,а) тобто $Q > 0$, то реакція екзотермічна.



Якщо - від'ємна (рис. 2, б), тобто $Q < 0$, то реакція ендотермічна



Чим вище енергія активації, тим важче здійснити реакцію. Наприклад для окислення вуглецю киснем повітря, реакція 3.2, енергія активації

$$E_a = (107000 \pm 167000) \text{ кДж/кмоль}$$

При високих температурах можлива ендотермічна реакція відновлення діоксиду вуглецю біля розжареної поверхні вуглецю (реакція 3.4)

$$E_a = (134000 - 215000) \text{ кДж/кмоль}$$

Якщо швидкість перебігу хімічної реакції між паливом і окиснювачем W_{xp} значно нижче швидкості утворення горючої суміші $W_{см}$, то результуюча швидкість процесу горіння лімітується тільки W_{xp} , тобто процесами хімічної кінетики (рис. 3.3). Таке горіння називають **кінетичним**.

Якщо швидкість підведення окислювача до палива $W_{см}$ значно менше швидкості реакції окислення W_{xp} , то результуюча швидкість горіння лімітується тільки швидкістю процесу сумішоутворення. Таке горіння називають **дифузійним**.

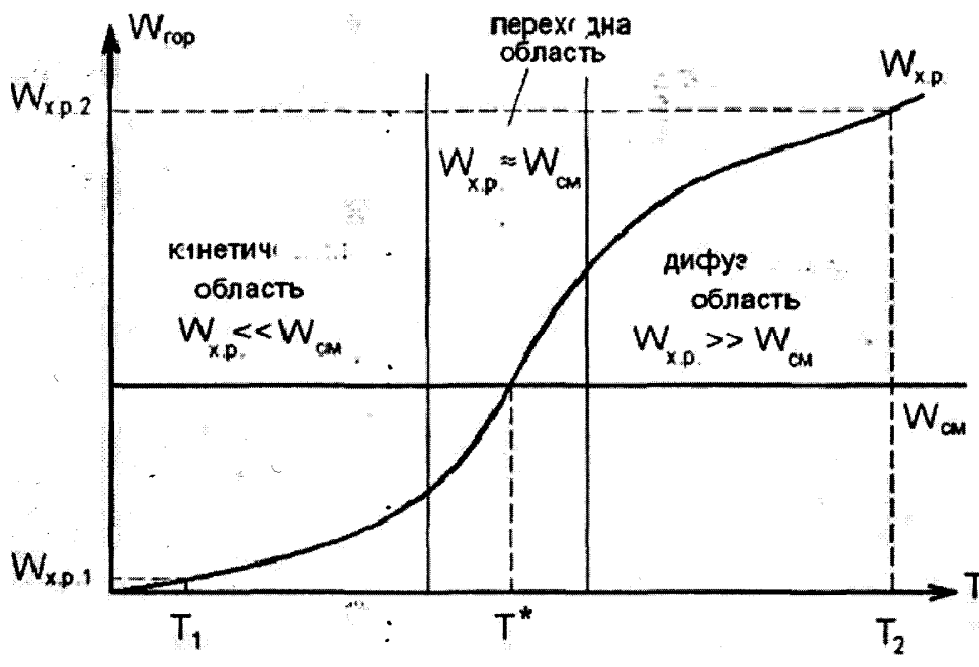


Рисунок 3.3 - Кінетична і дифузійна області горіння

Контрольні питання

1. Назвіть умови для протікання реакції горіння та її характерну ознаку.
2. Напишіть реакції взаємодії вуглецю і його монооксиду з киснем.
Поясніть в чому полягає різниця між неповним і повним горінням вуглецю.
3. Як з підвищенням температури змінюється хімічна спорідненість до кисню діоксиду і монооксиду вуглецю?
4. Дайте характеристику схемі взаємодії твердого вуглецю з окиснювачем.
5. Поясніть сутність терміну «енергія активації».
6. Як впливає величина енергії активації на можливість здійснення реакції?
7. Поясніть відмінність між кінетичним і дифузійним горінням.

Тема 4 ПРОЦЕСИ ДИСОЦІАЦІЇ І УТВОРЕННЯ КАРБОНАТІВ, ОКСИДІВ І СУЛЬФІДІВ

4.1. Термічні закономірності процесу дисоціації

Молекули хімічних сполук при нагріванні розпадаються на простіші молекули або атоми. Такі процеси називають **термічною дисоціацією**.

Вивчення реакцій дисоціації дозволяє визначити критерії міцності хімічних сполук, виявити умови їх розпаду і утворення, порівняти міцність різних сполук і, на основі цього, оцінити їх поведінку в металургійних процесах.

Карбонати (солі вуглецевої кислоти) відіграють важливу роль у металургійних процесах. Широко застосовуються у промисловості карбонати кальцію $CaCO_3$ та магнію $MgCO_3$, їхня подвійна сіль $CaMg(CO_3)_2$ та карбонат, заліза $FeCO_3$.

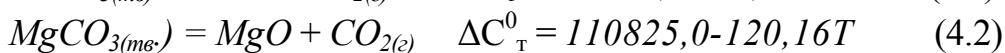
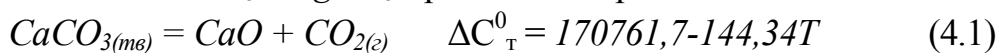
Карбонат кальцію у природі зустрічається у формі вапняку, крейди, мармуру. Його видобувають у великій кількості для потреб металургійної промисловості, будівництва та сільського господарства приблизно в однакових частинах. У металургії з вапняку отримують вапно, що використовується як флюс.

Як було встановлено при загальному фізико-хімічному аналізі процесів дисоціації-утворення сполук, різні чинники - домішки, пористість, ступінь дисперсності кристалів - впливають на міцність сполук і це слід враховувати при аналізі процесу випалу карбонатів.

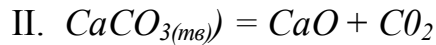
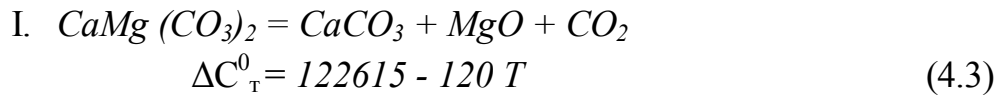
Карбонат магнію, або магнезит, використовується, головним чином, як сировина для одержання паленої магнезії MgO - високоякісного вогнетривкого матеріалу для виготовлення магнезитових, хромомагнезитових, магнезито-вуглецевих елементів футерівки плавильних агрегатів з основним процесом. Магнезія, як і вапно, може використовуватись як шлакоутворююча речовина. Для цього використовують, як правило, магнезитові вапняки.

Подвійну сіль кальцію, або доломіт, також використовують як вогнетривкий матеріал. Хімічна формула доломіту допускає еквівалентні частки $CaCO_3$ і $MgCO_3$, але у природних родовищах таке співвідношення, як правило, порушується на користь $CaCO_3$ (доломітизований вапняк) або на користь $MgCO_3$, (вапняковий магнезит).

Дисоціація $CaCO_3$ і $MgCO_3$ проходить за рівняннями:

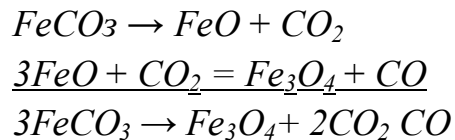


На відміну від вапняку та магнезиту, дисоціація доломіту під час випалу проходить у дві стадії:



На першій стадії відбувається розрив зв'язку CaCO_3 з MgCO_3 у хімічній сполуці $\text{CaCO}_3 \text{ MgCO}_3$ та дисоціація звільненого магнезиту. Через додаткові витрати енергії на розрив зв'язків температура хімічного кипіння магнезиту на цій стадії ($T_{\text{жк}} = 1022\text{K}$) вища порівняно з випадком дисоціації чистого магнезиту ($T_{\text{жк}} = 922\text{K}$).

Карбонат феруму - сидерит FeCO_3 . є одним з видів залізних руд. Це неміцна сполука, для якої пружність дисоціації P_{CO_2} досягає нормального зовнішнього тиску при $650...700\text{K}$. За цієї температури оксид двовалентного феруму FeO нестійкий і оксидується до Fe_3O_4 :



Карбонати (MeCO_3) утворюються під час взаємодії оксидів металу (MeO), які мають основні властивості, з CO_2 : $\text{MeO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MeCO}_3$. При нагріванні іде зворотній процес дисоціації $\text{MeCO}_3 \rightarrow \text{MeO} + \text{CO}_2$. Єдиною газоподібною речовиною тут є CO_2 .

Система $\text{MeO} - \text{CO}_2 - \text{MeCO}_3$ має три фази (дві твердих і одну газоподібну). Згідно правила фаз

$$C = k + n - \phi = 2 + 2 - 3 = 1.$$

Це свідчить про те, що система має одну ступінь свободи, тому рівноважне співвідношення усіх трьох фаз можливе при спонтанній зміні лише одного параметру системи (температури або тиску).

Кожній температурі відповідає лише одне значення рівноважного парціального тиску CO_2 .

Розглянемо докладніше термодинамічні закономірності дисоціації карбонатів, оксидів і сульфідів, які використовуються в металургійних процесах.

Залежності $P_{\text{CO}_2} = f(T)$ для карбонатів (CaCO_3 - вапняк, MgCO_3 - магнезит, FeCO_3 - сидерит, MnCO_3 - родохрозит (представлені на рисунку 4.1 (4,3,2,1 - відповідно).

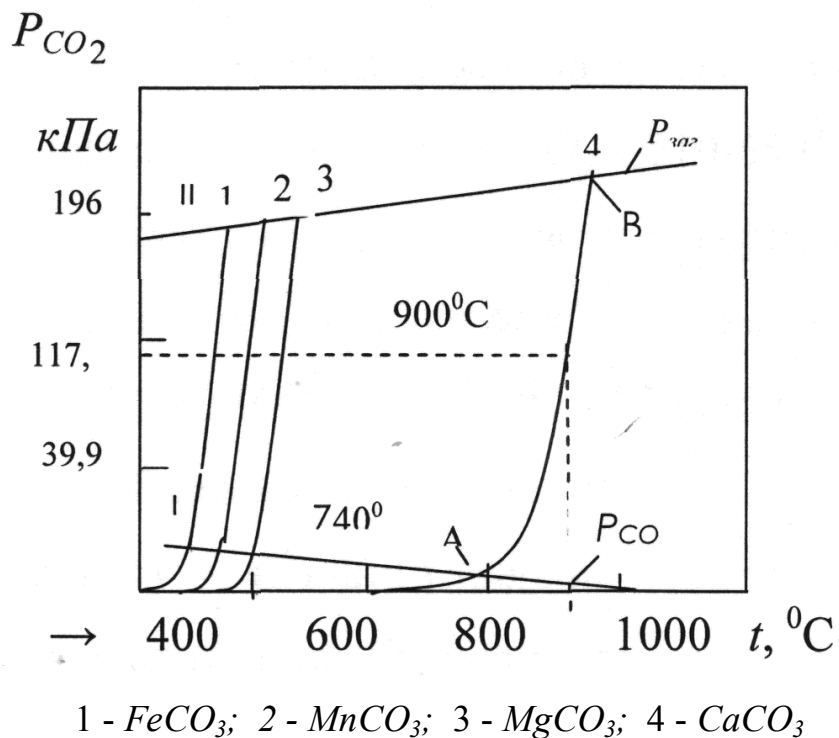
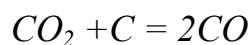


Рисунок 5.1 - Залежність пружності дисоціації карбонатів від температури

Поведінку карбонатів в доменній печі можна охарактеризувати, спираючись на рис. 4.1, на якому окрім кривих 1, 2, 3 та 4 нанесені ще прямі I і II, що зображують зміну парціального тиску двооксиду вуглецю (p_{CO_2}) і загального тиску $P_{заг}$ в залежності від температури доменної плавки. Пряма I є низхідна і парціальний тиск CO_2 (p_{CO_2}) зменшиться від свого максимального значення на колошнику до нуля при $1100^\circ C$, коли CO_2 , який у присутності вуглецю існувати не може, переходить в CO за реакцією



Пряма II навпаки, йде вгору відповідно до збільшення загального тиску в напрямку від колошника до горну, тобто під час підвищення температури.

Крива 4 (як і 1,2,3) поділяє діаграму на дві області, розташовані нижче та праворуч кривої 4 ($P_{рівнов.CO_2} > P_{заг.CO_2}$) протікають реакції розпаду карбонатів $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$. В області, розташованій вище і ліворуч кривої 4, $P_{заг.CO_2} > P_{рівнов.CO_2}$, тому тут відбувається утворення карбонату за реакцією $CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$.

При тисковій CO_2 в навколишньому середовищі 100 кПа розкладання $CaCO_3$ починається при $t \approx 900^\circ C$. Однак в доменній печі парціальний тиск CO_2 по висоті печі, внаслідок зміни тиску та вмісту в газі CO_2 , перемінний.

В колошниковому газі, що виходить з доменної печі, температура і тиск якого $t_k = 150-350^\circ\text{C}$, $P_k = 294 \text{ кПа}$ відповідно, орієнтовно міститься 18% (0,18 часток) CO_2 . Парціальний тиск CO_2 буде дорівнювати:

$$0,18 \cdot P_k = 0,18 \cdot 294 = 54 \text{ кПа}$$

або 22 кПа у випадку інтерполяції кривої P_{CO_2} при 600°C .

При 1100°C парціальний тиск CO_2 дорівнює «0».

Лінія I низхідна. Перетин ліній 1 і 4 (точка A) відповідає температурі початку розкладання вапняку в доменній печі.

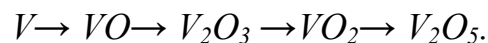
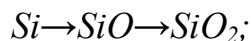
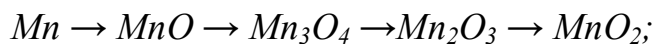
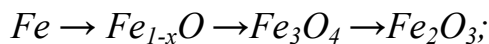
У шматку вапняку розкладання CaCO_3 йде поступово, починаючись в зовнішніх шарах і закінчуючись видаленням останніх порцій CO_2 з середньої зони шматка.

Лінія II відображує зміну загального тиску газу в печі ($P_{\text{заг. CO}_2}$) від колошника до низу шахти. Лінія II перетинає криву 4 в точці B. Як видно з рис.4.1, при температурі нижче 960°C тиск газів в печі більший за пружність дисоціації і, відповідно, процес розкладання CaCO_3 буде гальмуватися. В зоні температур вище т.В, коли $P_{\text{CO}_2} > P_{\text{заг. CO}_2}$ буде інтенсивно розкладатися вапняк. Місце перетину кривої 4 і II називається точкою «хімічного кипіння».

Карбонати магнію, марганцю, заліза (відповідно на рис.4.1, криві 3,2,1), які є менш тривкі, розкладаються при нижчих температурах. $T_{\text{хім. кин}} \text{CaCO}_3$ на повітрі - $910-925^\circ\text{C}$; MgCO_3 - $510-650^\circ\text{C}$; MnCO_3 - $450-530^\circ\text{C}$ і FeCO_3 - $360-490^\circ\text{C}$. Розкладання $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ проходить в дві стадії: при $730-740^\circ\text{C}$ і $900-910^\circ\text{C}$ відповідно MgCO_3 та CaCO_3 .

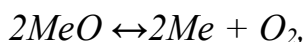
5.2 Особливості дисоціації оксидів

Особливість дисоціації оксидів, що відрізняє їх від розглянутих процесів дисоціації, полягає в існуванні для багатьох елементів кількох оксидів різного ступеня оксидації елемента. Наприклад, при оксидації Fe, Mn, Si, V можливі такі перетворення :



Правила дисоціації-утворення таких сполук встановлені за принципом послідовності перетворень (принципом О.О.Байкова): хімічні перетворення у системі протікають послідовно, стрибками від однієї хімічної сполуки до другої, проходячи усі стало існуючі хімічні сполуки відповідно до ступеня оксидації.

Дисоціація оксидів металу може бути зображена рівнянням



де Me і MeO - будь-який двовалентний метал і його нижчий оксид.

Застосовані методи дослідження і отримані висновки та рівняння для дисоціації карбонатів повністю пристосовуються до реакцій дисоціації оксидів металів.

У залежності від співвідношення, яке існує в системі між пружністю -дисоціації оксиду P_{O_2} і парціальним тиском кисню в газовому середовищі $p_{O_2} >$ оксид або дисоціює, або утворюється. При $P_{рівнов, O_2} > P_{факт. O_2}$ оксид розкладається, при $P_{рівнов, O_2} < P_{факт. O_2}$ відбувається утворення оксиду; при $P_{рівнов, O_2} = P_{факт. O_2}$ встановлюється рівновага.

Пружність дисоціації оксиду металу пов'язана з нормальною хімічною спорідненістю металу до кисню через рівняння

$$\Delta C_{298}^0 = 4,576 T \lg P_{O_2}.$$

Дисоціація оксидів багатьох металів відбувається східчасто, наприклад:



Принцип ступінчатості перетворень (сформулював О.О. Байков) отримав підтвердження в теорії металургійних процесів і є основою пояснення шляхів перебігу окислювально-відновних реакцій. Метали мають різну спорідненість до кисню, що впливає на міцність їх оксидів. За спорідненістю до кисню метали можна розташувати в ряд (1600 K):

Температурні залежності констант рівноваги ряду реакцій косвеного відновлення наведені у наступній таблиці

№	Реакції	$\lg K = A/T + B$		$n \text{ при } 1000K$
		A	B	
1.	$Cu_2O + CO = 2Cu + CO_2$	+ 6044	-1,24	$6,4 \cdot 10^4$
2.	$NiO + CO = Ni + CO_2$	+1980	0,61	390
3.	$FeO + CO = Fe + CO_2$	688	-0,9	0,61
4.	$1/2 WO_2 + CO = 1/2 W + CO_2$	30	-0,28	0,56
5.	$1/3 Cr_2O_3 + CO = 2/3 Cr + CO_2$	-4754	-0,01	$1,7 \cdot 10^{-5}$
6.	$MnO + CO = Mn + CO_2$	-5340	-0,75	$8,1 \cdot 10^{-7}$
7.	$1/3 V_2O_3 + CO = 2/3 V + CO_2$	-6160	+0,62	$2,9 \cdot 10^{-6}$
8.	$1/2 SiO_2 + CO = 1/2 Si + CO_2$	-8010	+0,20	$1,5 \cdot 10^{-8}$
9.	$1/2 TiO_2 + CO = 1/2 Ti + CO_2$	-9670	0,005	$2,1 \cdot 10^{-10}$

4.3 Особливості дисоціації сульфідів

Процес *дисоціації сульфідів* подібний до процесів дисоціації оксидів.

В умовах металургійних процесів, які протікають при високих температурах, дисоціація сульфідів дає сірку в газоподібному стані через те, що температура кипіння її становить $444,5^{\circ}\text{C}$ [4].

Реакцію дисоціації-утворення сульфиду можна описати рівнянням



Нормальна хімічна спорідненість металу до сірки, яка вимірюється величиною ΔG°_{298} і пружність дисоціації сульфиду пов'язані співвідношенням

$$\Delta G^{\circ}_{298} = 4,576 T \lg P.$$

Дисоціація сульфідів, як і оксидів металів, підкоряється принципу ступінчатості. Зазвичай вищі сульфіди легше віддають сірку і при нагріванні переходять в нижчі. Дисоціація сульфідів можлива за двома схемами:

I - з відщепленням сірки;

II - з відщепленням металу.

Перебігу процесу за схемою I сприяють високі температури, за схемою II - низькі температури.

В системі *Fe-S* існують три хімічні сполуки: *FeS*, *Fe₂S₃* і *FeS₂*. Друга з них - нестійка і при нагріванні до $200-300^{\circ}\text{C}$ розпадається за реакцією



З інших сульфідів найбільш важливе значення для металургії чорних металів мають *MnS*, *MgS*, *CaS*.

В порядку зменшування пружності дисоціації сульфіди розташовуються наступним чином: *FeS*, *MnS*, *MgS*, *Na₂S*, *CaS*.

Контрольні питання

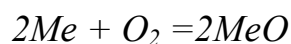
1. Яку роль відіграють карбонати у металургійних процесах?
2. Якими критеріями оцінюють міцність сполук (карбонатів, оксидів, сульфідів)?
3. Що таке температура «хімічного кипіння» карбонату?
4. Наведіть послідовність відновлення заліза за принципом О. О. Байкова.
5. Обґрунтуйте залежність міцності сульфідів від їх пружності дисоціації.
6. Оцініть поведінку сульфідів різних елементів в металургійних процесах згідно величини їх пружності дисоціації.

5. ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ ВІДНОВЛЕННЯ МЕТАЛІВ ІЗ ОКСИДНИХ ФАЗ

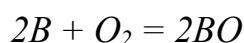
5.1 Загальна характеристика процесів відновлення

У чорній металургії, де зазвичай використовують оксидні руди, відновленням називають відняття кисню з одержанням нижчого оксиду або металу (металоїду). Цей процес здійснюється з допомогою будь-якої речовини, що виконує функції відновника.

Відновником оксиду MeO може слугувати деяка речовина B , яка має більше хімічне споріднення до кисню, ніж метал Me . Як відомо, мірою споріднення до кисню є змінювання вільної енергії в реакції утворення оксиду з елементів. Тому у разі вибору відновника необхідно порівняти ΔG°_{980} для реакцій



та



Речовина B буде відновником по відношенню до Me , якщо $\Delta G^{\circ}_2 < \Delta G^{\circ}_1$ (порівняння стандартних змінювань енергії Гіббса справедливе лише в разі відсутності розчинів).

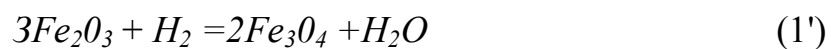
У металургійній промисловості за відновник широко використовуються гази (H_2 , CO , вуглеводи та їхні суміші) і твердий вуглець. Крім того, у феросплавному виробництві здійснюється відновлення одних металів (елементів) за допомогою інших, що мають більше споріднення до кисню. Такий процес називають металотермією. Головне призначення його полягає в одержанні безвуглецевистих металів, що використовуються потім при виплавці легованих сталей.

Відновниками у металотермії слугують алюміній і кремній. Процес називають відповідно алюміно- та силікотермією. Алюміній має надто високу відновну здатність. Успішне протікання процесу без зовнішнього підігрівання можливе, якщо у ході реакцій, що розвиваються, виділяється не менш як $2300 \text{ Дж на } 1 \text{ г шихти}$. У разі меншої теплопродуктивності шихти відновлення ведуть в електропечі, підводячи необхідну теплоту зовні. Можливе додаткове введення у шихтову суміш легко відновного оксиду (наприклад, Fe_2O_3 , який посилює ендотермічність процесу. Проте недопустиме також і надмірне виділення теплоти (понад $\sim 4600 \text{ Дж/т}$), тому що взаємодія набуває вибухового характеру.

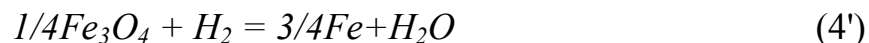
Силікотермія має менші можливості, ніж алюмотермія. Але вони розширюються за рахунок використання флюсуючих домішок, утворення в системі вакууму та ін. Необхідний температурний рівень процесу забезпечується шляхом реалізації його в електричних печах.

5.2 Відновлення заліза воднем

Термодинаміка відновлення заліза газами має свої специфічні особливості. Вони, в першу чергу, пов'язані з наявністю у заліза кількох оксидів, нижчий з яких є стійкий в області підвищення температур. Тому існує дві системи відновлення. Понад 570°C протікають реакції



Нижче 570°C виступає метастабільним і відновлення описується реакціями (1'') та



Гематит належить до числа оксидів малої хімічної міцності. Він відновлюється за екзотермічною та практично незворотною реакцією з рівноважною концентрацією H_2O , що наближається до 100% (рис.5.1). Fe_3O_4 та FeO відносяться до групи оксидів з проміжною хімічною міцністю. Тому рівноважні концентрації водяної пари зменшуються. Відновлення протікає за зворотніми реакціями. Рівноважні криві поділяють поле рис 5.1 на окремі області, що відповідають існуванню різних конденсованих речовин.

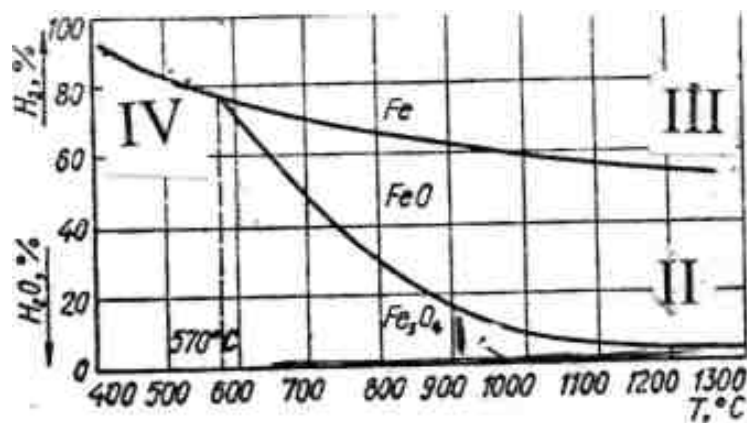


Рис.5.1 Рівноваги реакцій відновлення оксидів заліза воднем:
I - $Fe_2O_3 \leftrightarrow Fe_3O_4$; II - $Fe_3O_4 \leftrightarrow FeO$; III - $FeO \leftrightarrow Fe$; IV - $Fe_3O_4 \leftrightarrow Fe$

За зовсім малих концентрацій водню, що описуються точками під кривою I', для чотирьох розглянутих реакцій має місце співвідношення $(\%H_2)_\phi < (\%H_2)_p$. Отож вони протікають у зворотньому напрямі (в бік окислення) і кінцевим продуктом процесу буде Fe_2O_3 . Поле графіка, розташоване під кривою I, відповідає умовам стійкості гематиту. За температур і складів газової фази, що охоплюють область від цієї кривої до кривих II та IV, фактична концентрація H_2 вища від рівноважної для реакції (1'), але нижча від рівноваг решти реакцій. У таких умовах Fe_2O_3 відновлюється до магнетиту, а Fe або FeO (що залежить від температури) окислюється до магнетиту. Отже, розглянута область відповідає стійкості Fe_3O_4 . Аналогічно дійдемо висновку, що між лініями II та III стійким є вюстит. Тут (температура понад $570^\circ C$) концентрація водню забезпечує протікання реакцій (1') та (2') в бік відновлення Fe_2O_3 і Fe_3O_4 , а реакція (3') має розвиватися у зворотньому напрямі. Нарешті, вище ліній III та IV $(\%H_2)_\phi > (\%H_2O)_p$. Усі чотири реакції протікають прямо и оксиди відновлюються до металічного заліза, що стійке в цій області.

Таким чином, зріст концентрації H_2 веде до збіднення конденсованих фаз аж до одержання чистого Fe . За міру перетворень, що відбуваються, звичайно править ступінь відновлення - відношення кількості віднятого від оксидів кисню до вихідного вмісту його у шихті:

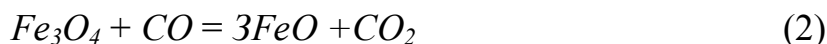
$$\varpi = \frac{q_o}{G}$$

5.3 Відновлення заліза монооксидом вуглецю

У низькотемпературному діапазоні (до $570^\circ C$) магнетит відновлюється безпосередньо до заліза за реакцією



У разі відновлення заліза монооксидом вуглецю понад $570^\circ C$ процес описується комплексом реакцій:



Температурна залежність рівноважних складів газової фази у вказаних реакціях зображена на рис.5.2. Тут також показана ізобара для реакції розпаду CO (5). Вона поділяє рівноважні криві відновлення оксидів заліза на стабільні й метастабільні ділянки (пунктир).

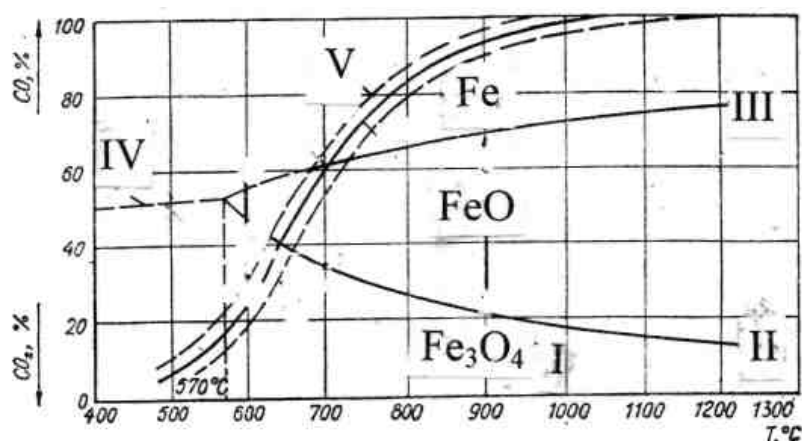
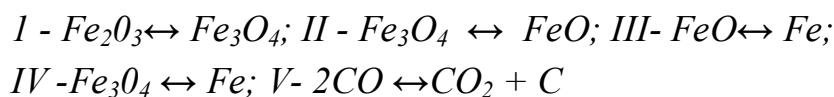


Рис.5.2 - Рівноваги реакцій відновлення оксидів заліза монооксидом вуглецю і реакції розпаду CO:

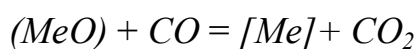


Усі реакції, окрім (2), протікають з виділенням теплоти. Цим визначається характер зміни складу рівноважних газових сумішей при зростанні температури.

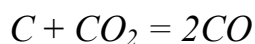
5.4 Відновлення за участю розплавів

Відновлення рудних матеріалів у промислових умовах, як правило, протікає в широкому діапазоні температур і супроводжується утворенням оксидного та металевого розплавів. Поява їх характерна як і для нових, перспективних технологій одержання чавуну, що не потребують використання у шихті гостродефіцитного коксу.

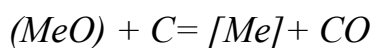
Схема відновлення оксидного розплаву твердим вуглецем зображена на рис. 5.2. Дволанковий механізм процесу реалізується через дифузійний транспорт оксиду до бульбашок газу (CO - CO_г), утворених из поверхні C_т і протікає реакція



Регенерація CO за реакцією



Відбувається на міжфазній межі «газова бульбашка/твердий вуглець». Дифузійний газообмін в об'ємі бульбашок забезпечує зв'язок поміж реакційними поверхнями. У зоні контакту «оксидний розплав/C_т» відновлення розвивається шляхом безпосередньої взаємодії рідкої та твердої фаз:



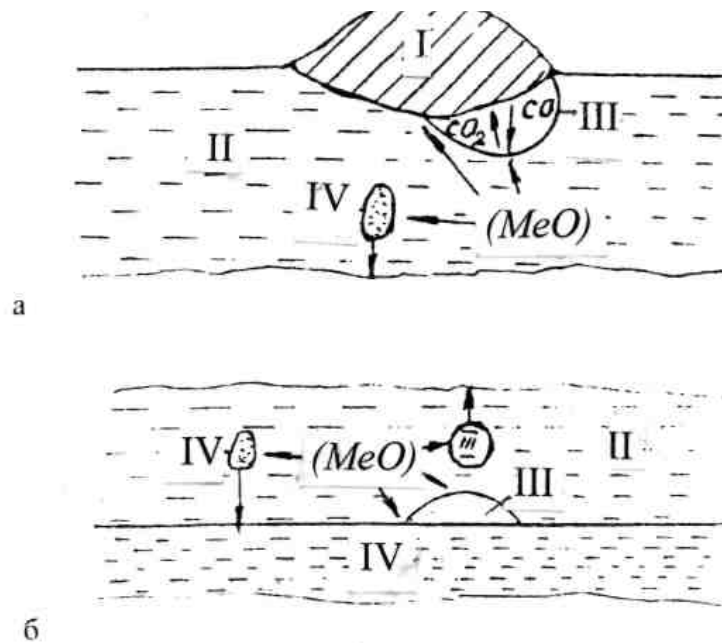


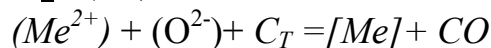
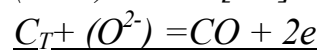
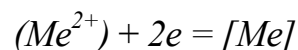
Рис. 5.3 . Схема розвитку процесу відновлення металу з оксидного розплаву твердим вуглецем (а) і вуглецем, розчиненим в рідкому металі (б):

I - твердий вуглець;

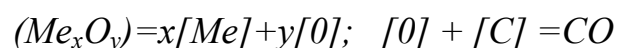
II - оксидний розплав;

III - газова бульбашка (CO-CO₂); IV - навуглецьований металевий розплав

Внаслідок іонної будови шлаку це відновлення носить електрохімічний характер і більш детально може бути описане сумою електродних процесів (на прикладі двовалентного металу):



Слід враховувати також додаткові можливості розвитку процесу, зумовлені тим, що оксиди дисоціюють і розчинюються у металі. Утворений кисень дифундує в металевому розплаві та реагує з розчиненим вуглецем:



Такий механізм відіграє суттєву роль при відновленні заліза, нікелю та інших металів.

Завдяки високим температурам, барботажу рідких фаз бульбашками гарячого відновного газу, наявності розжареного вуглецю коксу –

продуценту CO рідкофазне відновлення відбувається набагато швидше, ніж твердофазне.

Контрольні питання

1. Поясніть суть процесу відновлення і умови його здійснення.
2. Поясніть, як за допомогою співвідношення між величинами ΔG реакції утворення оксидів можна передбачити перебіг процесу відновлення.
3. В чому полягає суть метало термічного відновлення, види металотермії, галузь їх застосування?
4. Проведіть термодинамічний аналіз відновлення оксидів феруму оксидом вуглецю (CO); воднем (H_2).
5. Проаналізуйте схеми відновлення феруму з оксидів і їх залежність від температури.
6. Поясніть вплив реакції Бела-Будуара на процес відновлення оксидів феруму газом CO .
7. Порівняйте (графічно) склад газової фази при відновленні оксидів феруму газами CO і H_2 . Зробіть висновки щодо відновної здібності цих газів.
8. Поясніть сутність рідко фазного відновлення.

6. ВЛАСТИВОСТІ І ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ РІДКОГО МЕТАЛУ

Природу розплавів необхідно знати для вивчення кінетики різних процесів в металургії (дифузії частинок, хімічних реакцій і т.д).

Рідкий стан є проміжним між газоподібним і твердим. Для твердого кристалічного тіла характерне геометрично правильне розміщення частинок (молекул, атомів, іонів) у визначених місцях (вузлах) елементарних кристалічних ґраток. Для твердих тіл характерно збереження ближнього і дальнього порядків координації частинок. В металічному твердому тілі зовнішні електрони колективізовані. Наявність так званого електронного газу в міжатомних просторах забезпечує металічний зв'язок (зчеплення) окремих атомів.

Рідкі метали з невеликим перегріванням над точкою плавлення $t_{пл}$ і значною різницею між температурою кипіння $t_{кип}$ і температурою рідкої фази t_p мають суттєво більшу схожість з твердими тілами, ніж з газами. Це стосується і до розплавленого заліза, температура якого значно ближче до точки плавлення, ніж до температури кипіння ($t_p = 1600^\circ\text{C}$; $t_{пл} = 1539^\circ\text{C}$; $t_{кип} = 3230^\circ\text{C}$; $t_{кип} - t_p = 1630^\circ\text{C}$; $t_p - t_{пл} = 61^\circ\text{C}$).

Схожість властивостей твердого і рідкого металу виявляється в тому, що при плавленні об'єм збільшується незначно (для сталей на 4,2-5,1%), малі величини схованої теплоти плавлення $\Delta H_{пл}$ і зміни ентропії системи $\Delta S_{пл}$ в порівнянні зі схованою теплотою випарювання $\Delta H_{вип}$ і зміною ентропії при випарюванні $\Delta S_{вип}$. Так для заліза і марганцю $\Delta H_{пл} = 14900$ і 14650 Дж/моль; $\Delta S_{пл} = 8,24$ і $9,67$ Дж/(мольК); $\Delta H_{вип} = 352540$ і 231010 Дж/моль; $\Delta S_{вип} = 115,5$ і $95,4$ Дж/(моль К) відповідно.

Відповідно до загальноприйнятої теорії будови металів вже в твердих тілах при їх нагріванні між молекулами (атомами, іонами) утворюються вакансії («дірки»), в котрих відсутні частинки. Перехід тіла із твердого стану в рідкий обумовлений стрибкоподібним збільшенням кількості дірок, що викликає більшу рухомість частинок і рідини в цілому (текучість). Значна кількість «дірок» в рідині є причиною стрибка розчинності багатьох речовин при розплавленні розчинювача.

Розплавлене залізо має властивості металів:

- високу електро- і теплопровідність;
- наявність металічного зв'язку між атомами, що забезпечується «успільненими» валентними електронами.

Температура плавлення чистого заліза складає 1539°C . При 1600°C густина чистого заліза $\rho = 6800 - 7030 \text{ кг/м}^3$, поверхневий натяг $\sigma \sim 1800 \text{ мДж/м}^2$; динамічна в'язкість $\dot{\eta} = 0,004-0,005 \text{ Па}\cdot\text{C}$; кінетична в'язкість $\gamma = \dot{\eta}/\rho \sim 6 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, питомий електричний опір $\sim 14 \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

Невеликі концентрації домішок значно змінюють властивості розплаву на основі заліза. Так збільшення вмісту вуглецю в металі на 1% сприяє зменшенню температури плавлення на $70-100^{\circ}\text{C}$. Цей ефект дозволяє в доменній печі при досить високих температурах отримувати рідкий залізобуглецевий сплав-чавун (температура на випуску із печі $1400-1500^{\circ}\text{C}$). При підвищенні $[\%C]$ поверхневий натяг сталі знижується до 1200 мДж/м^2 , при чому значно зменшується і в'язкість розплаву.

В'язкість рідких металів

В'язкість обумовлена внутрішнім тертям, що виникає між окремими прошарками рідини, які перемішуються з різними швидкостями. Для характеристики в'язкості рідини використовують коефіцієнт, що носить назву динамічної в'язкості. Якщо сила величиною 1Н змінює різницю швидкості двох прошарків рідини з площею поверхні 1 м^2 , які відстоять один від одного на 1м , на 1м/с , то в'язкість рідини дорівнює $1 \text{ Па}\cdot\text{с}$. В'язкість або обернена їй величина -текучість - характеризує рухомість за даної температури.

Існує зв'язок між в'язкістю рідких металів і їх розміщенням в Періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва. Перехідні метали мають найбільші значення в'язкості, лугові метали - найменші. Так, при температурах на 50°C вище точки плавлення в'язкість ($\text{мПа}\cdot\text{с}$) рідких калію 0,64; магнію 1,7; алюмінію 1,13; міді 4,1; заліза 5,4; нікелю 5,0.

Наявність домішок в рідких металах впливає на величину їх в'язкості. Так, наприклад, невеликі добавки другого компонента в рідке залізо по різному відбиваються на його в'язкості (рис.6.1). Кисень, сірка викликають підвищення в'язкості, а вуглець, кремній, марганець, фосфор, нікель - зниження в'язкості рідкого заліза.

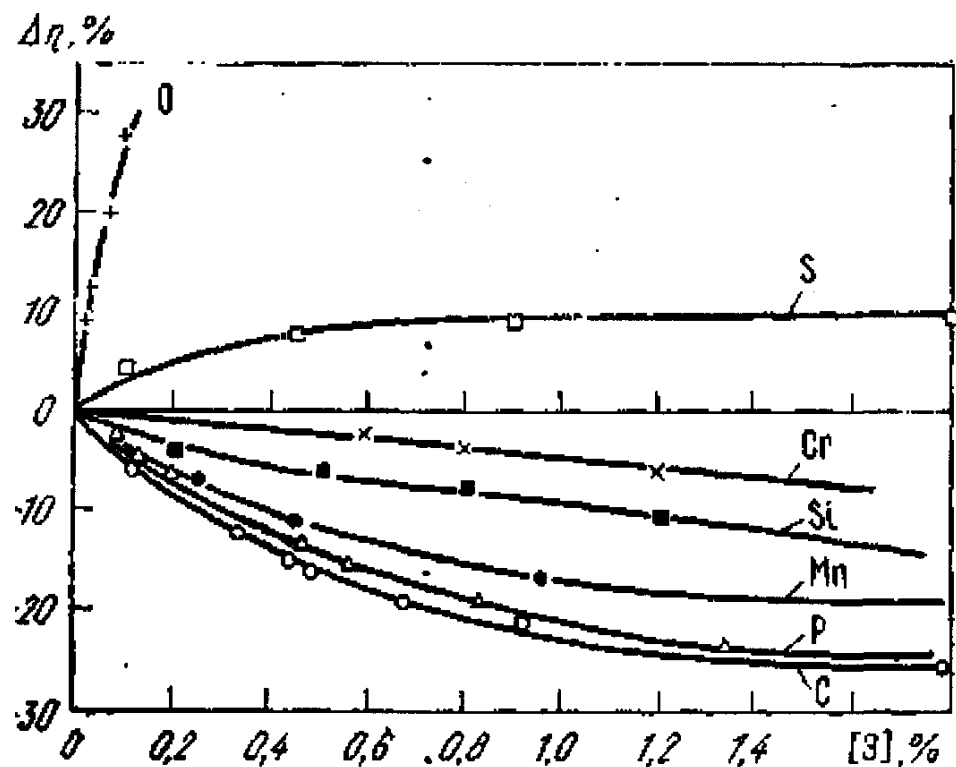


Рис. 6.1 Вплив вмісту домішок на в'язкість рідкого заліза при 1873 К

6.2 Густина рідких металів

Зміна густини металів при плавленні відбиває зміни координаційного числа і величин міжатомних відстаней. Всі метали, що мають один із типів щільної упаковки зберігають її і в рідкому стані. При цьому відбувається легке зменшення густини в межах від 1 до 7%. Так, густина алюмінію в рідкому стані при температурі плавлення складає 2368 кг/м^3 ; в твердому - 2550 кг/м^3 , відповідно у міді 7938 і 8382 кг/м^3 , у заліза 7035 і 7265 кг/м^3 .

Метали не щільно упаковані в кристалічному стані (меркурій, галій, германій, індій, станум, вісмут) збільшують координаційне число при плавленні, і відповідно у них збільшується густина. Наприклад, рідкий вісмут має густина при температурі плавлення 10034 кг/м^3 , а в твердому стані 9700 кг/м^3 .

Для бінарних металічних розплавів, що утворені компонентами з близькими фізико-хімічними властивостями, густина підпорядковується закону адитивності і може бути визначена виходячі із закону Вегарда:

$$\rho_p = \rho_1 x_1 + \rho_2 x_2 \quad (6.1)$$

де: ρ_1, ρ_2 - густина чистих компонентів;

x_1, x_2 - атомні частки компонентів

Такі залежності встановлені для розплавів $Fe - Ni$, $Fe - Co$, $Co - Ni$ та інших двох і трьох - компонентних металічних систем. Для розплавів, що складаються із компонентів, які різняться за своїми фізико-хімічними властивостями, має місце відхилення від закону адитивності, що ілюструється лініями молярних об'ємів для розплавів заліза з різними елементами (рис. 6.2)

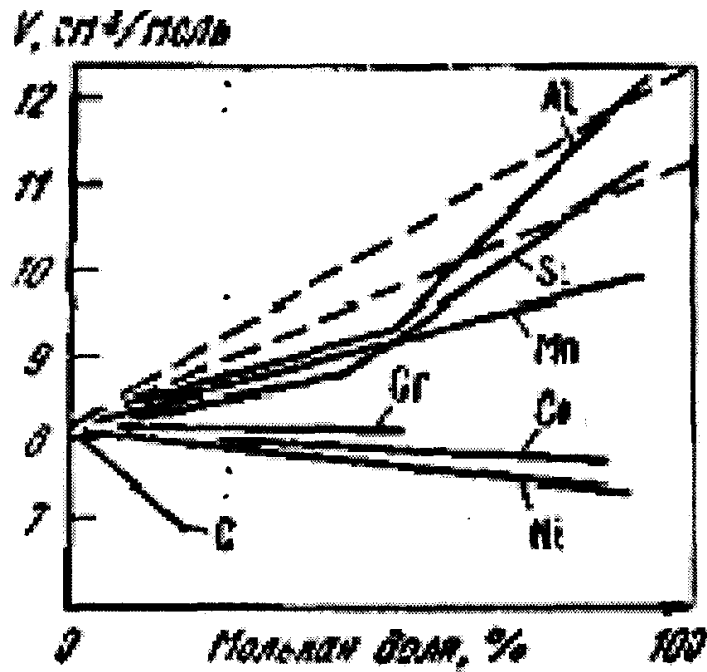


Рис. 6.2 Молярні об'єми заліза з іншими елементами при 1873 К (пунктир - адитивні прямі).

6.3 Поверхневий натяг рідких металів

На поверхні розділу рідкий метал - насичена пара існує асиметричне силове поле, тобто сили взаємодії атомів, що знаходяться в граничному шарі з атомами в об'ємі рідкого металу виявляються некомпенсованими. Асиметрія силового поля обумовлює підвищення величини вільної енергії. Ця надмірна вільна енергія (для ізотропного середовища), віднесена до одиниці поверхні, називається питомою вільною енергією ($\text{Дж}/\text{м}^2$) або поверхнім натягом ($\text{Н}/\text{м}$)

Величина поверхневого натягу рідких металів значно вище, ніж у молекулярних і навіть іонних рідин, що свідчить про значні сили міжчастинкової взаємодії і високої густини частинок, що приходяться на одиницю поверхні.

Температурна залежність поверхневого натягу для багатьох металів має лінійний характер:

$$\sigma = \sigma_0 + (d\sigma / dT) \cdot (T - T_{пл}), \quad (6.2)$$

де: σ_0 - поверхневий натяг в точці плавлення. Температурний коефіцієнт $d\sigma / dT$ - від'ємний, тобто поверхневий натяг зменшується з підвищенням температури.

Для різних металів значення поверхневого натягу коливається в широких межах: від 102 мДж/м^2 для калію до 2300 мДж/м^2 для вольфраму. Поверхневий натяг заліза дорівнює 1860 мДж/м^2 .

Вплив важливих компонентів на поверхневий натяг заліза ілюструє рис. 6.3, із якого видно, що кисень, сірка і азот інтенсивно знижують σ . З інших компонентів найбільш суттєвий вплив марганцю. Капілярна активність кремнію, хрому, вуглецю і фосфору низька. Титан, ванадій і молібден інактивні в залізі, тобто в поверхневому шарі концентрація цих металів нижче, ніж в об'ємі.

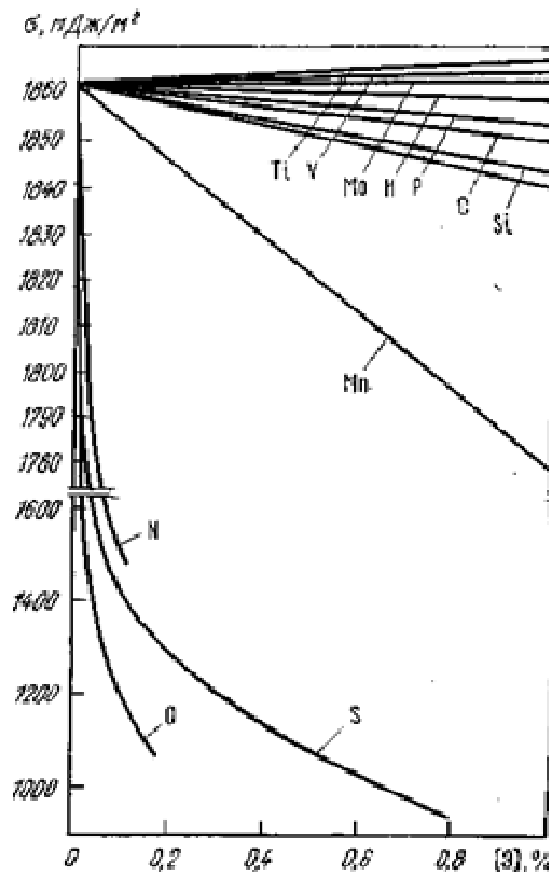


Рис.6.3 Вплив елементів на поверхневий натяг рідкого заліза при 1873K

Контрольні питання

1. *Який фізичний ефект обумовлює перехід металу із твердого стану в рідкий?*
2. *Які властивості металів має розплавлене залізо?*
3. *Яка макродомішка суттєво впливає на температуру плавлення розплаву на основі заліза?*
4. *Які елементи найбільше знижують вязкість розплаву на основі заліза?*
5. *Поясніть в яких випадках густина розплавів підпорядковується закону Вегарда.*
6. *Чим обумовлений поверхневий натяг рідкого металу?*
7. *Які елементи інтенсивно знижують поверхневий натяг металу?*

7. РОЗЧИНИ ДОМІШОК В РІДКОМУ ЗАЛІЗІ

7.1 Розчин вуглецю

Розчин в залізовуглецевому розплаві знаходиться у вигляді атомів, молекул карбіду заліза Fe_3C або іонів C^{4+} . Наявність іонів C^{4+} в розплаві Fe - C підтверджує те, що вуглець під дією постійного електричного струму переміщується до катоду. Це свідчить про існування хімічних (вірогідно, іонних) зв'язків між вуглецем і залізом.

Коефіцієнт активності вуглецю дорівнює одиниці в розплавленому розчині і різко збільшується з ростом концентрації вуглецю в металі (рис.7.1)

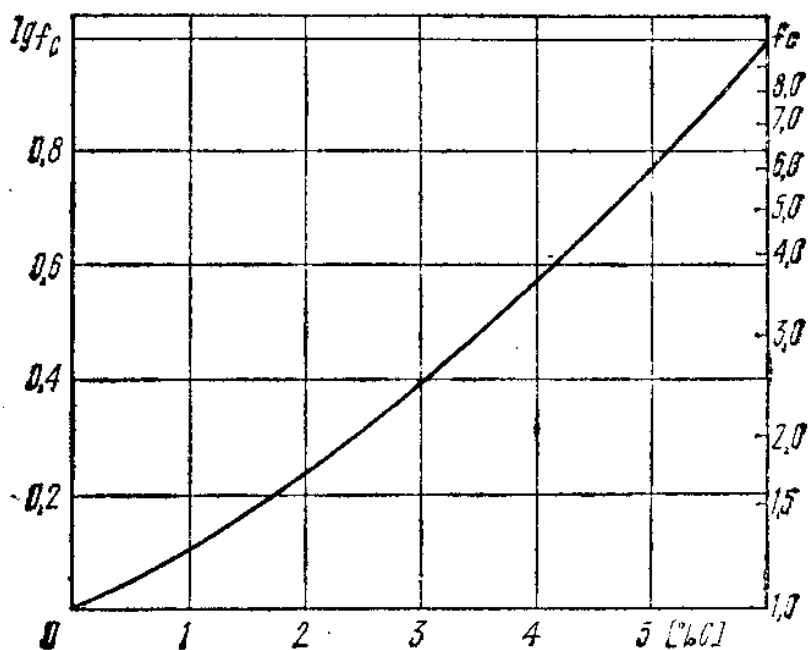


Рис.7.1 Коефіцієнт активності вуглецю і рідкому залізі при 1540°C, вирахований за рівнянням константи рівноваги реакції $\{\text{C}_2\} + [\text{C}] = 2\{\text{CO}\}$. Дані Чипмена.

Розчинення вуглецю в залізі супроводжується поглинанням тепла ($\Delta H_T > 0$). Величину ΔH_T можна визначити за законом Гесса, сумуючи ізобарні потенціали реакцій, Дж/г-атом:

$$\begin{array}{lcl}
 [\text{C}] + [\text{CO}_2] = 2\{\text{CO}\}; & \Delta G_T^0 = 123660 - 118,23T; \\
 C_{sp} + \{\text{CO}_2\} = 2\{\text{CO}\}; & \Delta G_T^0 = 160910 - 168,87T; & (7.1) \\
 \hline
 C_{sp} = [\text{C}] & \Delta G_T^0 = 37250 - 50,64T
 \end{array}$$

Величина $\Delta H_T^0 = 37250$ Дж/г атом характеризує кількість тепла, що поглинута системою при утворенні однопроцентного розчину графіту в залізі.

При $[\%C] < 1,1$ між залізом і вуглецем виникають сили притягання (утворюються атомні або іонні групування, в середньому близькі до стехіометрії карбіду заліза або комплексних іонів), котрі швидко насичуються і при подальшому підвищенні вмісту вуглецю замінюються силами відштовхування.

7.2 Розчин кремнію

При розчиненні кремнію в залізі утворюються угруповання атомів Fe і Si з ковалентним зв'язком, в середньому близькі до стехіометрії молекул $FeSi$. Це підтверджується наявністю максимуму на діаграмі плавкості (рис.7.2) в точці, що відповідає $50 \text{ ат. } \% Si$, а також високою теплою розчинення кремнію в залізі.

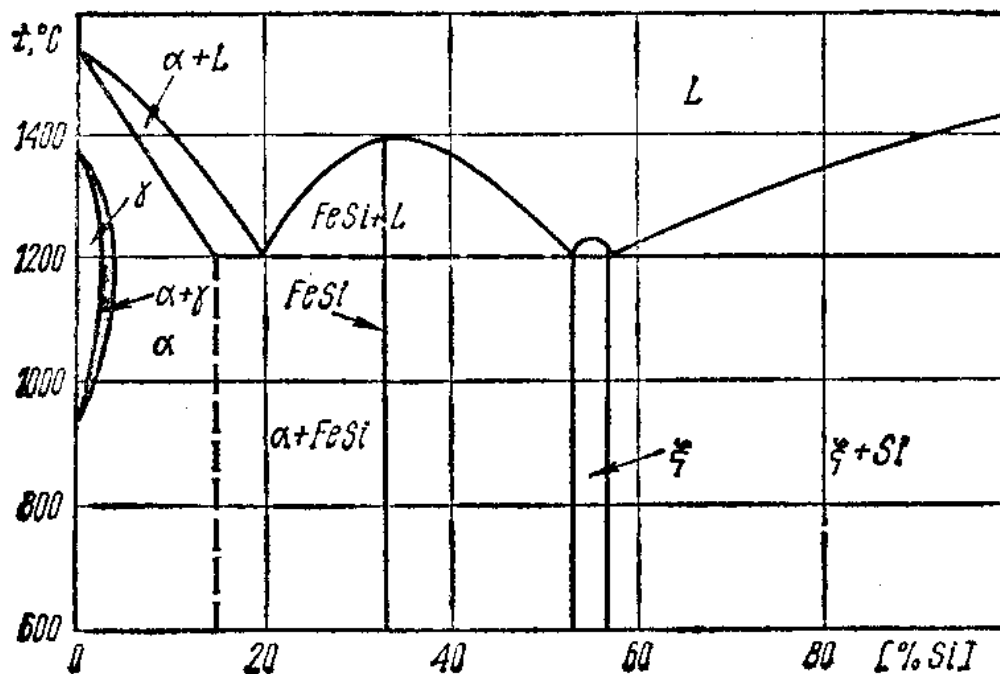


Рис 7.2 Діаграма стану залізо-кремній: L –фаза;
 α , γ , $FeSi$ ξ , Si - тверді фази.

За даними Дж. Чипмена і співробітників, для реакції $Si - [Si]$ при утворенні однопроцентового розчину кремнію в залізі

$$\Delta G^{\circ}_T = -121000 - 1,26 \text{ Дж/г - атом}$$

Велике значення $\Delta G_T^\circ = -H_T^\circ$ реакції розчинення кремнію слід враховувати при легуванні сталі феросплавами, що містять кремній (можливе значне підвищення температури металу).

7.3 Розчин марганцю

Властивості і розміри атомів і іонів марганцю і заліза майже ідентичні і радіуси атомів складають відповідно $1,31 \cdot 10^{-8}$ і $1,28 \cdot 10^{-8}$ см, іонів - $0,91 \cdot 10^{-8}$ і $0,82 \cdot 10^{-8}$ см. У гамма-заліза і дельта марганцю майже однакові типи ґраток і їх параметри. Близькі і атомні маси обох елементів (56-Fe, 55 - Mn). Тому розчиненість марганцю в рідкому і гамма-залізі необмежена (розчини заміщення). Зв'язок марганцю і заліза типово металічний. Розчин близький до ідеального, і перехід марганцю в розплав не супроводжується тепловим ефектом. Однак при високому [% Mn] розчин марганцю в залізі дещо відрізняється від досконалого.

7.4 Розчини нікелю, кобальту, хрому і молібдену

Нікель ($A = 58,69$) і кобальт ($A = 58,94$) утворюють із залізом розплави, аналогічні за природою розплавам залізо-марганець.

У тугоплавких металів з більш високою, ніж у заліза, температурою плавлення (наприклад Cr- 2070°C , Mo - 2393°C), величина ΔG_T обумовлена не тільки розчиненням, але й переходом металу, що розчиняється в рідкий стан:

$$\Delta G_{nl} = \Delta H_{nl} - T \Delta S_{nl} = \Delta H_{nl} - T \frac{\Delta H_{nl}}{T_{nl}},$$

де: T_{nl} - температура плавлення металу, що розчиняється в залізі.

Всі перераховані вище розчини близькі до досконалих. Однак при високій концентрації домішки спостерігається деяка їх недосконалість (залежність коефіцієнтів активності компонентів від їх концентрації).

Контрольні питання

1. Від якого фактора залежить активність вуглецю в розплаві заліза?
2. Яке фізичне явище свідчить про існування іонів Cl^+ в залізовуглецевому розплаві?
3. Чому при розчиненні кремнію в розплаві на основі заліза слід враховувати тепловий ефект реакції?
4. З якими металами залізо утворює розчини близькі до досконалих?

8. РОЗЧИНИ СІРКИ В РІДКОМУ ЗАЛІЗІ І ЙОГО СПЛАВАХ

Сірка необмежено розчиняється в рідкому залізі і незначно - в твердому. Тому сірка має високу схильність до ліквації в литій сталі. При температурі 985°C утворюється евтектика $\text{Fe} - \text{FeS}$, котра містить біля 80% FeS (рис. 8.1), що розслаблює зв'язок між зернами заліза і обумовлює крихкість металу (червоноламкість). Якщо вміст сірки в металі звичайний, а концентрація кисню висока, то замість евтектики $\text{Fe} - \text{FeS}$ можливе утворення евтектики $\text{FeO} - \text{FeS}$.

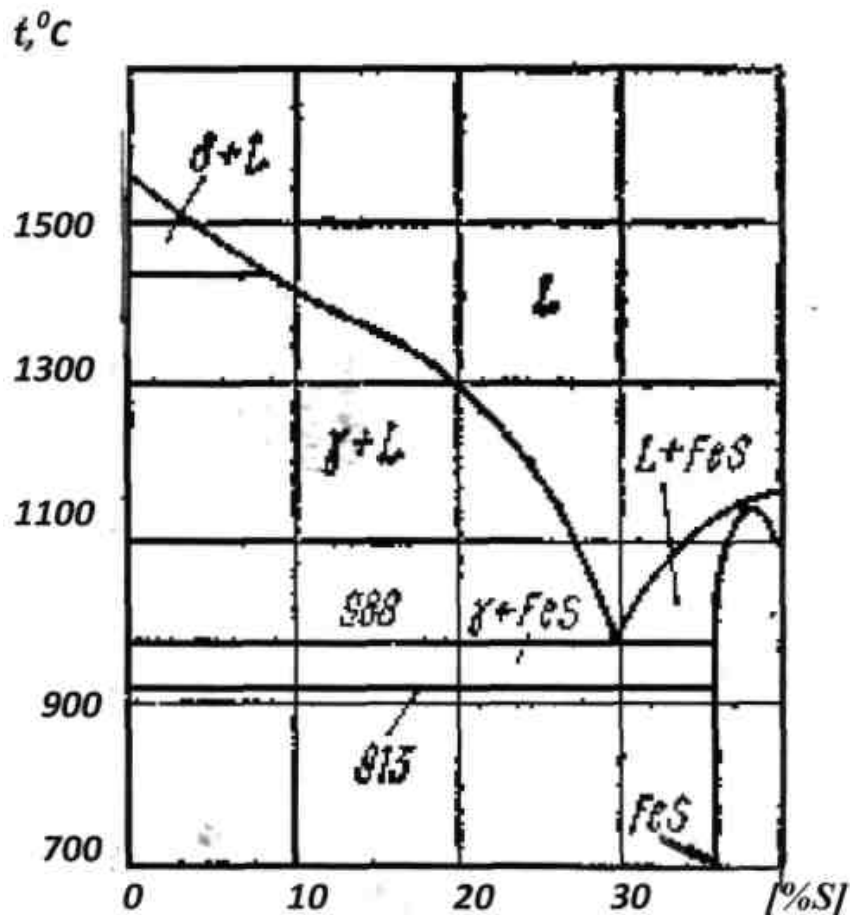


Рис. 8.1 Діаграма стану залізо-сірка

Сірка-металоїд (радіус атому $1,05 \cdot 10^{-8}$ см). Розчинення сірки в залізі супроводжується великим позитивним тепловим ефектом $\Delta H_T^0 < 0$). Для реакції $1/2\{\text{S}_2\} = [\text{S}]$ за Дж. Чипменом

$$\Delta G_T^0 = -131900 - 21,80 \text{ ТДж/г атом}, \quad (8.1).$$

Наявність на діаграмі стану $\text{Fe} - \text{S}$ схованого максимуму свідчить про значну дисоціацію молекул FeS .

Сірка в залізі і його сплавах з вуглецем поверхнево-активна. Вона адсорбується в прилеглому до шлаку або газу шарі металу і знижує поверхневий натяг розплаву тим суттєвіше, чим вище $[\%C]$ (рис.8.2). Цим пояснюється збільшення активності сірки із зростанням вмісту вуглецю в металі. Вказана особливість поведінки сірки в розплаві допомагає доменщикам оперативно визначити підвищений вміст цього елементу в чавуні на випуску із доменної печі. Поверхня рідкого чавуну (вміст вуглецю зазвичай 4,0-4,5%) з підвищеним вмістом сірки покривається своєрідними плямами, так званим «салом».

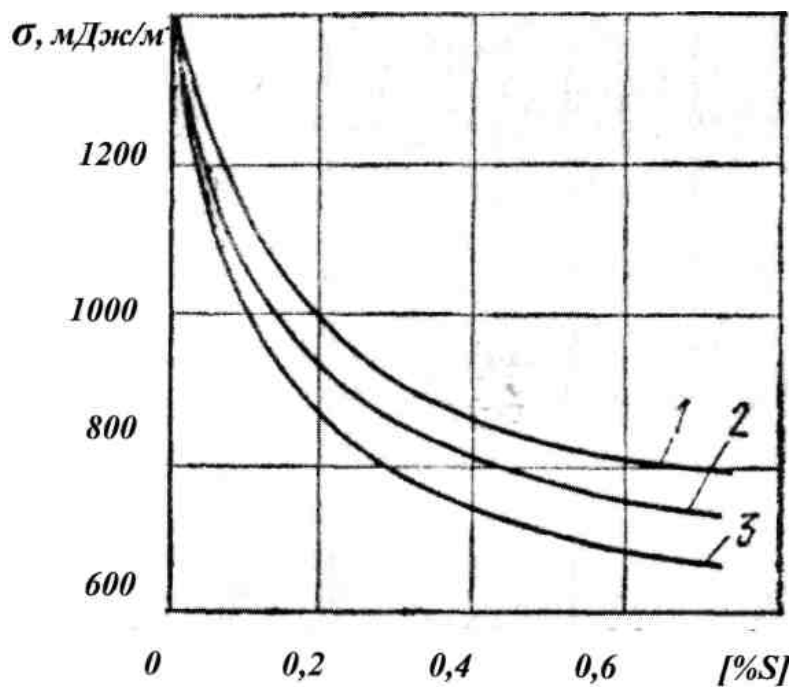


Рис.8.2. Поверхневий натяг сплавів залізо-вуглець-сірка при $[\%C]$: 1-1,25; 2-2,0; 3-4,5. за П.П. Казакевичем

Крім вуглецю на активність сірки суттєво впливає кремній (рис.8.3). Цим пояснюються більш сприятливі умови десульфурації чавуну в доменній печі (вміст $[\%S]$ - 0,4-1,0), ніж сталеплавильних агрегатах, де оксидація вуглецю і кремнію є невід'ємною технологічною ланкою.

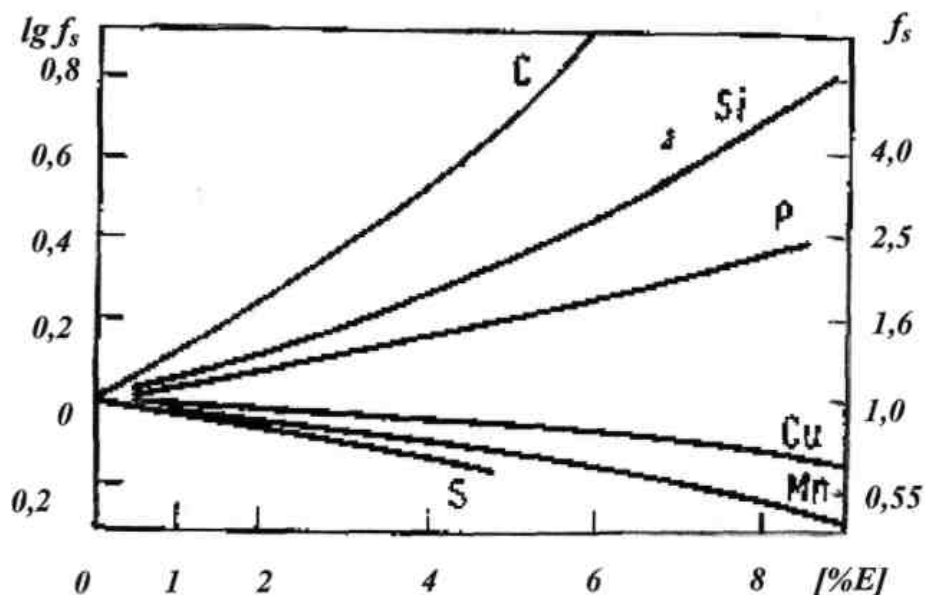


Рис. 8.3 Вплив концентрації різних елементів [%E] на коефіцієнт активності сірки в рідкому залізі за температур біля 1600°C

Контрольні питання

1. Яке явище пов'язане з розчинністю сірки в залізі обумовлює крихкість металу (червоноламкість) ?
2. Почніть як вміст вуглецю в залізі впливає на поверхневу активність сірки.
3. Яка особливість поведінки сірки в розплаві допомагає доменщикам оперативно визначити підвищений вміст сірки в чавуні?
4. Яка домішка в розплаві заліза крім вуглецю суттєво впливає на активність сірки?

9. МЕТАЛУРГІЙНІ ШЛАКИ

9.1 Функції шлаків

Металургійні процеси, за рідким виключенням, крім основного продукту, металу або сплаву сульфідів (штейну) дають другий продукт - іонний розплав (шлак). Шлак і металічний продукт або штейни утворюють дві окремі рідкі фази, що відрізняються за густиною. Шлак не завжди є побічним продуктом в металургійній переробці. В свій час на Дніпровському металургійному комбінаті за залізо-оксидною технологією добування урану отримували доменний шлак - сировину для виробництва уранового концентрату. В одному із способів первинної обробки ільменітових концентратів титановий шлак є головним продуктом плавки. Відомі способи отримання шлаку з високою концентрацією оксидів ванадію в конвертерній переробці або оксидів алюмінію в доменних і електродугових печах.

Іонні розплави приймають безпосередню участь у фізико-хімічних процесах в пірометалургії і міжфазному розділі компонентів, масопереносі в шлаку і крізь границі розділу шлак-газ і шлак-метал, кінетиці реакцій в багатокомпонентній гетерогенній системі газ-шлак-метал.

Шлакові розплави асимілюють шкідливі домішки (*S*, *P*), захищають метал від газової фази, поглинають неметалічні включення. Іонні розплави широко використовуються в металургії при рафінуванні сталі синтетичними шлаками і при електрошлаковому переплаві.

9.2 Хімічний і мінералогічний склад шлаків

Склад шлаків деяких процесів чорної металургії наведений в табл. 9.1
Таблиця 9.1 - Хімічний склад металургійних шлаків

Процес	масовий вміст, %				
	<i>SiO₂</i>	<i>CaO</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>MnO</i>	<i>MgO</i>
Доменний	34-42	38-46	5-18	0,1-1,0	2-10
Киснево-конвертерний (в кінці продувки)	7-17	41-52	2-4	0,5-10	6-9
Електросталеплавильний (в кінці плавлення)	15-25	35-45	3-6	0,5-10	5-8

Продовження таблиці 9.1

Процес	масовий вміст, %				
	<i>FeO</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>TiO₂</i>	<i>F₂O₅</i>	<i>S</i>
Доменний	0,2-0,6	-	0,4-2,2		0,6-1,6
Киснево-конвертерний (в кінці продувки)	9-16	3-5	-	0,2-11,2	-
Електросталеплавильний (в кінці плавлення)	5-20	-	-	0,5-1,2	0,1-0,2

Найважливішими шлакоутворюючими є наступні сім оксидів: SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , MnO , Fe_2O_3 . Зазвичай іонні розплави характеризують по відношенню суми основних оксидів до суми кислотних, котре називають основністю, наприклад CaO/SiO_2 , або $CaO + MgO/SiO_2$. Основні оксиди - CaO , MgO , FeO , MnO , (RO) ; кислотні - SiO_2 , TiO_2 , F_2O_5 , амфотерні - Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 .

За величиною основності шлаку класифікують таким чином (табл. 9.2).

Таблиця 9.2 - Класифікація шлаків за їх основністю (за В.В. Лапіним)

Групи шлаків	RO	SiO_2 %
	$SiO_2 + TiO_2 + P_2O_5$	
Ультраосновні	>2.5	<25
Основні	$2.5-1.5$	$25-40$
Середні	$1.5-1.0$	$40-45$
Кислі	$1.0-0.5$	$45-60$
Ультракислі	<0.5	>60

В твердих шлаках зустрічається до 28 різних оксидів і елементів, що утворюють біля 100 мінералів, із яких найбільш часто зустрічаються оксиди, з'єднання типу шпінелей $RO \cdot R_2O_3$, силікати, алюмосилікати, сульфіді і т.д.

В якості прикладу наведений склад деяких мінеральних фаз: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ - анортит; $3CaO \cdot 2SiO_2$ - ранкініт; $2FeO \cdot 2SiO_2$ - фаяліт; $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ - геленит.

9.3 Методи опису властивостей шлаку

Оскільки шлак являє собою багатокомпонентну систему, важко встановити сувору кількісну зміну властивостей шлаку при одночасній зміні вмісту в ньому кількох складових.

Для встановлення таких залежностей багатокомпонентний шлак умовно приймається складеним із трьох компонентів, наприклад із SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , сума яких в доменному шлаку складає 90-95%. Сума цих оксидів приймається за 100%.

Якщо досліджуються властивості первинних доменних шлаків, то за 100% приймається сума SiO_2 , CaO , FeO , оскільки первинні шлаки складаються головним чином із цих трьох оксидів. Вплив зміни складу трьохкомпонентного шлаку на його властивості може бути оцінено за допомогою трьохвісних діаграм. Вперше графічне зображення стану трьохкомпонентних систем запропонував видатний американський фізик-теоретик Д.У. Гіббс в 1873 р. (трикутник Гіббса).

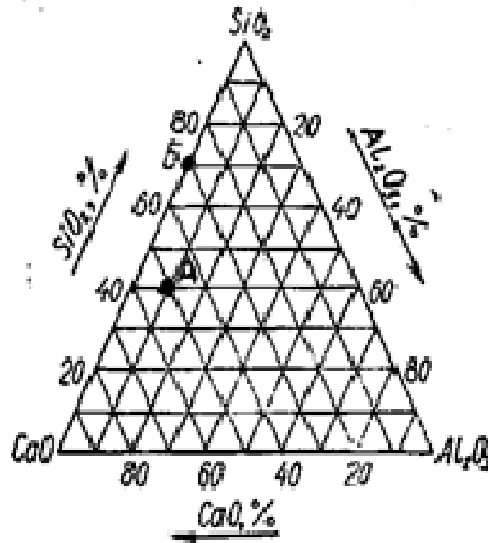


Рис. 9.1 Опис складу шлаків системи $SiO_2 - CaO - FeO$ за допомогою трьохвісної діаграми.

Побудова трьохвісних діаграм заснована на тому, що в рівнобічному трикутнику сума відстаней від будь-якої точки всередині трикутника до його боків дорівнює висоті трикутника. При цьому у верхівках трикутника розташовуються чисті компоненти, шлаки із двох компонентів на боках трикутника, а трьохкомпонентні шлаки - в середині трикутника (рис. 9.1).

Прийнявши висоту трикутника за одиницю або 100%, можна будь-який склад шлаку в цій системі відобразити однією точкою.

Наприклад шлак, що містить 40% SiO_2 , 10% Al_2O_3 і 50% CaO відображається точкою А, а той, що містить 70% SiO_2 і 30% CaO - точкою В.

За допомогою трьохвісних діаграм описуються такі властивості трьохкомпонентних шлаків, як температура плавлення, в'язкість, плавкість. З'єднуючи лініями точки, що характеризують складі шлаків з однаковими властивостями, отримують ізотерми, ізокоми і ізокалі, тобто лінії рівних температур, в'язкостей і плавкостей.

9.4 Фізичні властивості шлаків

Теплопровідність. $\lambda = 2,3 - 3,5$ Вт / (м К).

Вона на порядок менше, ніж у металу [λ] = 21 - 23 Вт / (м · К)]. Тому тепловий опір δ / λ шару шлаку товщиною $J=0,1$ м приблизно такий же, як і шару металу товщиною їм.

При перемішуванні ванни в результаті її кипіння або продувки газами ефективний коефіцієнт теплопровідності різко зростає і досягає у шлаку 116-230 Вт/(м К), але і в цьому випадку $\lambda_{\text{эф}}$ шлаку на порядок менший, ніж у киплячого металу.

Тепловміст шлаку $i_{\text{ш}}$, кДж/кг, залежить від його складу несуттєво. В інтервалі температур 1473-1873 К воно може бути розраховане за формулою М.Я. Меджибожського

$$I_{\text{ш}} = 0,276 \cdot (T-273) + 0,569 \cdot 10^{-3} \cdot (T-273)^2 \quad (9.1)$$

Істинна теплоємність шлаку кДж/(кг · К)

$$C_{\text{ш}} = 0,276 + 1,138 \cdot 10^{-3} (T-273) \quad (9.2)$$

Тепловміст рідкого заліза в інтервалі $T = 1810 - 2000\text{К}$ визначається за приблизним виразом

$$i_{\text{Fe}} = 52,31 + 0,837 (T - 273) \quad (9.3)$$

Із приведених вище формул слідує, що тепловміст і теплоємність шлаку, значно вище, ніж заліза [при 1873· К· $i_{\text{ш}} = 1890$ кДж/кг; $C_{\text{ш}} = 2,09$ кДж/кг; $C_{\text{Fe}} = 0,84$ кДж/(кг·К)].

Густина сталеплавильного шлаку $\rho_{\text{ш}}$ коливається в межах 2800-3200 кг/м³. Підвищення температури на 100°С знижує $\rho_{\text{ш}}$ на 7 кг/м³, а збільшення вмісту в шлаку FeO і MnO сприяє її зростанню, оскільки $\rho_{\text{Fe}} = 5800$ і $\rho_{\text{MnO}} \sim 5700$ г/м³.

Електропровідність шлаків змішана (іонна і електронна). Вона складає 0,001 - 0,009 (Ом·м)⁻¹, що набагато менше величини електропровідності металів (10⁴) і електролітів (0,02-0,07), але значно більше діелектриків (10⁻¹⁰). Зі збільшенням концентрації в шлаку оксидів заліза (II) і марганцю (II) його електропровідність підвищується до 0,16 (Ом·м)⁻¹, що пов'язано зі зростанням концентрації іонів Fe²⁺, Mn²⁺ і O²⁻. Заміна оксиду заліза (II) оксидами кальцію і кремнію ((IV) особливо при основності В=2 знижує електропровідність шлаку.

Динамічна в'язкість шлаків η коливається в широких межах (від 0,01 до 0,4 Па·С). В'язкість гомогенного (фізично однорідного) шлаку безперервно знижується зі зростанням його основності В. Кислі шлаки, що містять крупні кремнекисневі аніони, мають велику в'язкість, оскільки переміщення великих комплексів часток утруднене. Наприклад, аніон (Si₃O₉)⁶⁻ має форму ланцюжка (рис. 9.2).

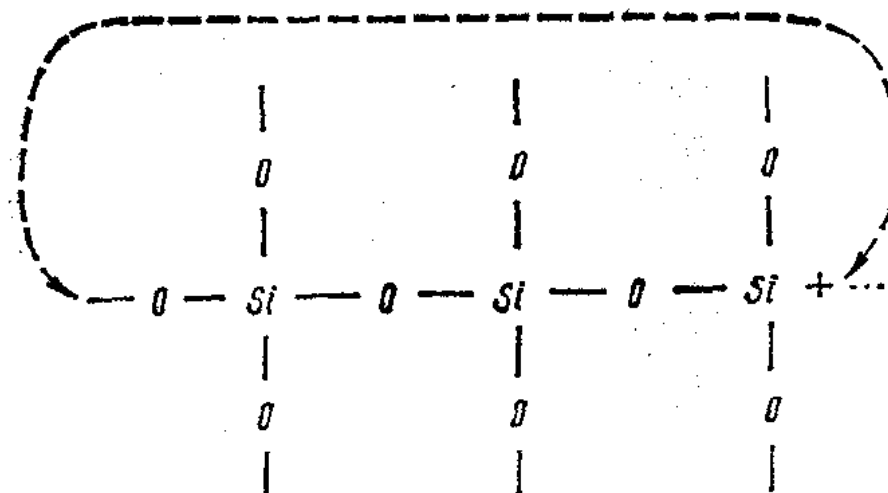


Рис. 9.2 Схема «ланцюжка» кремнекисневого аніона $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$

З підвищенням основності шлаку в'язкість зменшується, оскільки процес підвищення супроводжується збільшенням концентрації малих за розмірами і рухомих іонів Ca^{2+} і O^{2-}

Ефективна в'язкість гетерогенного шлаку з підвищенням основності росте, що обумовлено збільшенням кількості нерозчинених в шлаку частинок вапна (рис. 9,3,а). Підвищення температури (рис.9,3,б) і присаджування розріджувачів (бокситу, плавикового шпату) знижують в'язкість і збільшують оптимальну верхню межу основності шлаку.

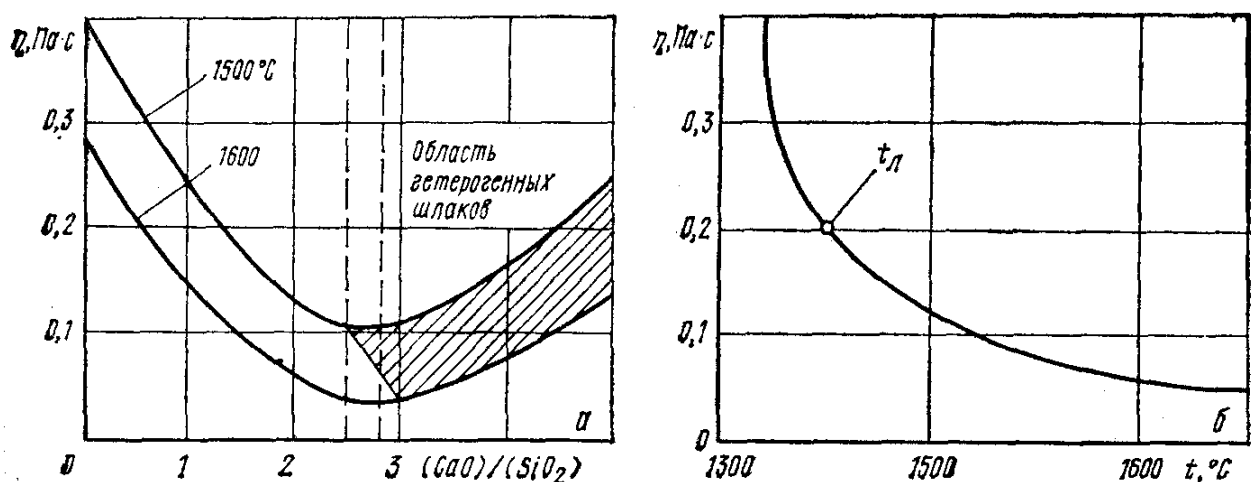


Рис. 9.3 Схема впливу основності (а) і температури (б) шлаку на його в'язкість (t_l – температура ліквідуса)

Поверхневий натяг шлаків σ в залежності від їх складу коливається в межах $200-600 \text{ мДж/м}^2$, що в три - дев'ять разів менше величини σ рідкого заліза (1800 мДж/м^2)

До поверхнево-активних оксидів, що знижують σ шлаків відносять: P_2O_5 , CaF_2 , SiO_2 , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 . Поверхнево інактивними оксидами, які збільшують σ є CaO , MgO і Al_2O_3

Контрольні питання

1. Поясніть функції металургійних шлаків.
2. Вміст яких компонентів суттєво відрізняють доменні і сталеплавильні шлаки металів?
3. Які шлаки відносять до ультраосновних і ультракислих?
4. Поясніть принцип побудови трьохвісних діаграм для оцінки властивостей шлаків.
5. Порівняйте теплоємність шлаку і металу.
6. В яких межах коливається густина шлаку і від чого вона залежить?
7. Порівняйте поверхневий натяг шлаків з рідким металом.

10. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОКИСЛЮВАЛЬНОЇ ПЛАВКИ

Окислювальне рафінування використовується при отриманні сплавів заліза (сталей), а також для видалення домішок із міді, свинцю, нікелю, олова і ряду інших металів.

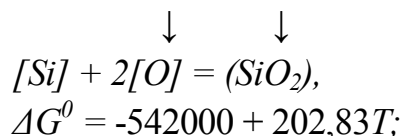
Основна мета окислювальної плавки металу - окислення зайвих або шкідливих домішок і переведення їх у вигляді оксидів в оксидний розплав (шлак) або в деяких випадках в газову атмосферу. Переробка чавуну в сталь зводиться до окислення вуглецю, кремнію, фосфору та інших домішок, частковому видаленню в шлак сірки, подальшому видаленню кисню і легуванню отриманого металічного розплаву. Окислення домішок чавуну та інших шихтових матеріалів, здійснюється киснем, що міститься в газах або оксидах заліза і марганцю.

10.1 Окислювання кремнію

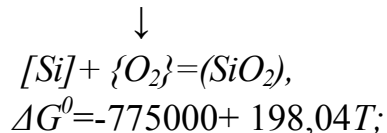
Кремній розчиняється в залізі в будь-яких співвідношеннях. При розчиненні виділяється помітна кількість тепла. Зміна енергії Гіббса при розчиненні кремнію (в області температур сталеплавильних процесів) становить $\Delta G^0 = -131800 - 17,32T$. Для розчину кремнію в залізі характерне негативне відхилення від закону Рауля, що свідчить про наявність певних зв'язків між кремнієм і залізом.

Кремній — елемент, що легко окислюється. Окислення кремнію, розчиненого в металі, може відбуватися в результаті його взаємодії з киснем:

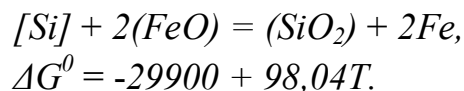
а) розчиненим в металі:



б) що міститься в газовій фазі:



в) що міститься в оксидах заліза шлаку:

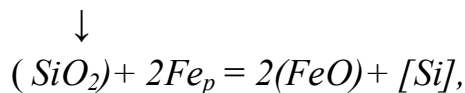


У всіх випадках при окисленні кремнію виділяється значна кількість тепла. При точних термодинамічних розрахунках необхідно враховувати також зміну енергії Гіббса розчинення SiO_2 , що утворюється при окисленні кремнію в шлаку конкретного складу. З приведених значень ΔG^0 виходить,

що окислення кремнію може протікати інтенсивно за наявності окислювача у всьому інтервалі температур, характерному для сталеплавильних процесів.

У агрегатах з основними шлаками реакція окислення кремнію протікає практично до кінця, оскільки кремнезем, що утворюється, взаємодіє з основними оксидами і активність SiO_2 в основних шлаках надто мала. Кислі шлаки, принаймні в кінці плавки, насичені кремнеземом. Активність кремнезему в кислих шлаках близька до одиниці (a_{SiO_2}).

Чим нижче активність оксидів заліза в шлаку, тим далі піде процес відновлення кремнію. Такі компоненти розплаву, як вуглець або марганець, знижують окисленість і металу, і шлаку, підвищуючи ступінь відновлення кремнію. Основний оксид заліза FeO в кислих шлаках, пов'язаний з кремнеземом в силікати заліза має низьку активність. Якщо в шлак ввести сильніший основний оксид, наприклад CaO , то він зруйнує силікати заліза, утворюючи силікати кальцію, і активність оксидів заліза в шлаку зростає, відповідно загальмується процес відновлення кремнію. Таким чином, можна вважати, що процес відновлення кремнію з кислих шлаків йде за схемою.



а компоненти металу або шлаку впливають на $a_{(FeO)}$, зміщуючи рівновагу у бік відновлення або окислення кремнію. Якщо у ванну інтенсивно подають окислювач, то має місце окислення заліза, значення $a_{(FeO)}$ зростає і в металі залишаються лише сліди кремнію.

Типова зміна $[\% Si]$ і $[\% C]$ по ходу бесемерівської, томасівської і киснево-конвертерної плавки показана на рис. 10.1

На початку бесемерівського процесу (кисла конвертерна плавка) при температурі $1350^{\circ}C$ хімічна спорідненість кремнію до кисню більша ніж у вуглецю. По мірі зниження $[\% Si]$, яке супроводжувалось підвищенням температури металу, збільшувалась хімічна спорідненість вуглецю до кисню. За температур $>1450^{\circ}C$ термодинамічні умови більш сприятливі для окислювання вуглецю ніж кремнію.

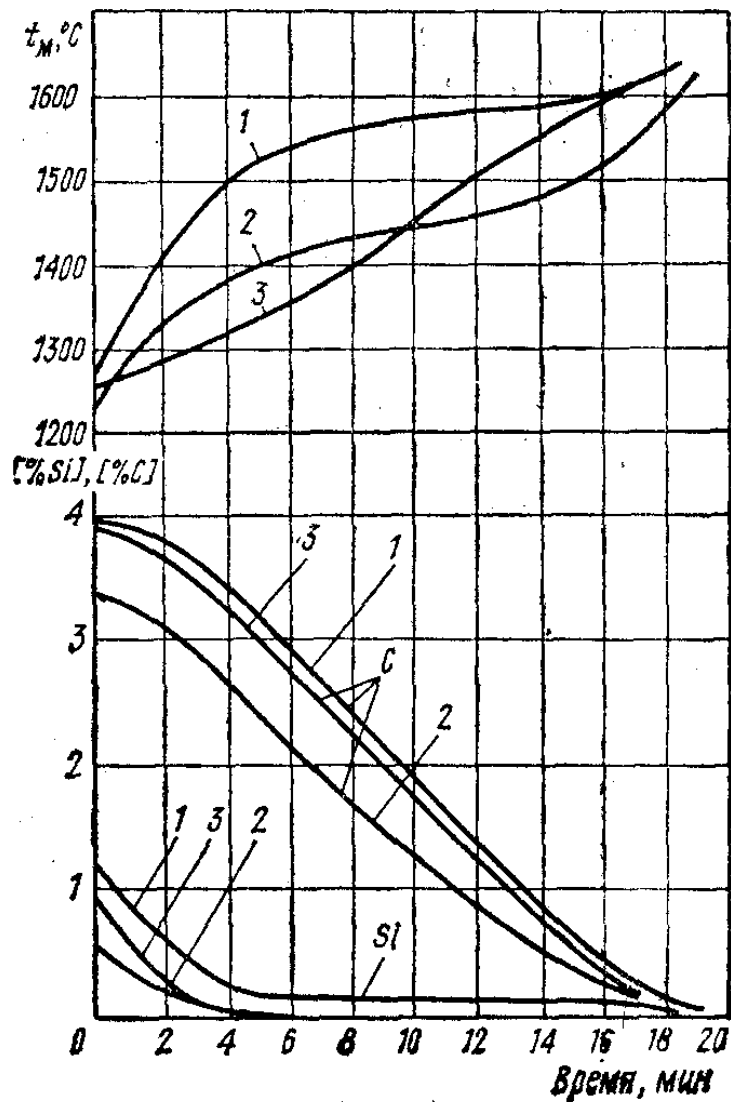


Рис. 10.1 Зміна t_m , $[\% \text{Si}]$ і $[\% \text{C}]$ по ходу конвертерної плавки в процесах:

1 - бесемєрівському; 2 - томасівському; 3 - киснево-конвертерному

Для умов основного конвертерного процесу основність шлаку і температура металу на початку продувки низька ($t_m < 1400^\circ\text{C}$), тому швидкість окислення кремнію переважає швидкість окислення вуглецю.

10.2 Окислювання марганцю

Марганець розчиняється в залізі в будь-яких співвідношеннях. Маючи, значну схожість із залізом за атомною масою та іншими властивостями марганець утворює із залізом розчин, близький до ідеального. У чистих сплавах Fe-Mn активність марганцю змінюється майже повністю відповідно до закону Рауля. На практиці зазвичай є розчин Fe-C-Mn . Вуглець

зменшує активність марганцю, що може бути пов'язане з утворенням карбіду марганцю Mn_3C , і спостерігається негативне відхилення від закону Рауля.

Марганець — елемент, що легко окислюється, особливо при порівняно низьких температурах; при цьому можуть утворюватися наступні його оксиди: MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO .

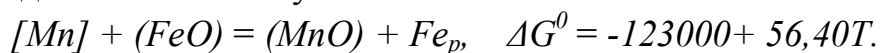
При високих температурах стійким є тільки MnO . Окислення марганцю може відбуватися як в результаті взаємодії з киснем, розчиненим в металі



так і при безпосередній взаємодії з киснем газової фази



або з оксидами заліза шлаку



На підставі даних про зміну енергії Гіббса можна зробити наступні висновки: 1) при окисленні марганцю виділяється тепло; 2) при підвищенні температури можливе відновлення марганцю із шлаку.

Зі шлаку марганець за сприятливих умов може відновлюватися залізом, вуглецем, кремнієм.

При даній температурі вміст марганцю в металі визначається співвідношенням активностей MnO і FeO в шлаку. Оскільки MnO - основний оксид і в кислих шлаках $a_{(MnO)}$ зменшується у зв'язку з утворенням силікатів марганцю, під кислими шлаками процес окислення марганцю йде більш повно. При роботі під основними шлаками, що містять MnO , концентрація марганцю в металі визначається температурою і $a_{(FeO)}$. Окисленість шлаку зменшується при введенні у ванну сильних розкислювачів. При цьому зростає вміст $[Mn]$. В деяких випадках для підвищення $a_{(MnO)}$ в шлак додають марганцеву руду, агломерат або інші матеріали, що містять оксиди марганцю.

На рис. 10.2 показана зміна $[\% Mn]$ по ходу киснево-конвертерної плавки. На початку продувки швидкість окислення марганцю найбільш значна (0,05 -0,5%/хв.) і залежить від його вмісту в чавуні. В середині продувки $[\% Mn]$ стабілізується. Потім Mn відновлюється до максимальної величини, що отримала назву «маганцевий горб» (аналогічне явище спостерігалось в томасівському процесі). Висота цього «горба» залежить від $[\% Mn]$ в чавуні. При продуванні чавуну з низьким початковим $[\% Mn] \leq 0,2$ марганець не відновлюється (крива 4), оскільки $(\% MnO)$ по ходу плавки незначний.

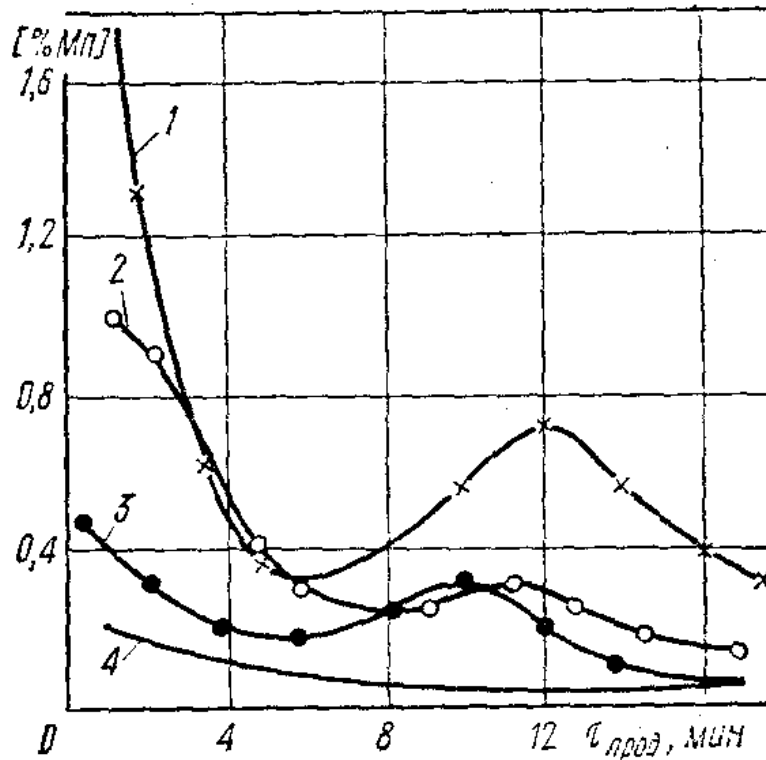


Рис. 10.2 Зміна $[\% Mn]$ в ході продувки чавуну в конвертері при початковій концентрації Mn в ньому, %:

1-4; 2 - 1,2; 3 - 0,8; 4 - $<0,2$ за даними М.П. Квітко і С.Г. Афанасьєва

10.3 Особливості реакцій оксидації вуглецю

Реакцію оксидації вуглецю часто називають основною реакцією сталеплавильних процесів. При окисленні (вигоранні) вуглецю відбувається так зване **кипіння металу** в результаті виділення пазирів CO . В процесі кипіння відбуваються перемішування металу, вирівнювання його хімічного складу і температури, збільшується площа зіткнення металу зі шлаком, що, у свою чергу, прискорює перебіг всіх процесів на межі шлак-метал, з металу видаляються гази і неметалеві включення.

Вуглець, розчинений в металі, окислюється в основному до CO . Проте за низьких концентрацій вуглецю окрім реакції $[C] + [O] = \{CO\}$ має місце реакція $[C] + 2[O] = \{CO_2\}$. За розрахунковими даними, якщо при $0,2\% [C]$ у залізі питома вага реакції утворення CO_2 становить всього $0,5\%$, то при $0,03\% [C]$ - 10% . В більшості випадків можна з достатньою для практичних умов точністю вважати, що вуглець окислюється з утворенням CO . Константа рівноваги цієї реакції K_c може бути виражена формулою:

$$K_c = \frac{p_{CO}}{(a_{[C]} \cdot a_{[O]})} = \frac{p_{CO}}{([C] \cdot f_{[C]} \cdot [O] \cdot f_{[O]})}.$$

Значення коефіцієнта активності $f_{[C]}$ і $f_{[O]}$ донині точно не визначені. Але оскільки на практиці зазвичай мають справу з розплавами, що містять малу ($< 1 \%$) кількість вуглецю і дуже малу ($< 0,1 \%$) кількість кисню, можна приймати значення $f_{[C]}$ і $f_{[O]}$ близькими до одиниці.

Отже,

↓

$$K_C = \rho_{CO} / ([C] \cdot [O]).$$

При $\rho_{CO} = 1$

$$K_C = 1 / ([C] \cdot [O]), \text{ або } [C] \cdot [O] = 1/K_C = m.$$

Добуток $[C] \cdot [O]$ за умови нормального атмосферного тиску приймають зазвичай близьким до значень, визначених вперше Вачером і Гамільтоном (США) для 1620°C : $m = [C] \cdot [O] = 0,0025$. Значення $[C]$ і $[O]$, отримані на практиці, порівнюють зазвичай із значеннями, визначуваними з рівняння $[C] \cdot [O] = 0,0025$.

Кінетика процесу. Процес зневуглицювання складається, принаймні, з трьох ланок:

- а) підведення до місця реакції реагентів — вуглецю і кисню;
- б) реакція між $[C]$ і $[O]$;
- в) виділення продуктів реакції: пузирів CO або суміші $(CO + CO_2)$ в газову фазу.

Енергія активації E реакції $[C] + [O] = CO$ порівняно невелика і, за різними даними, становить $E = 80 + 120 \text{ кДж/моль}$, що свідчить про те, що реакція відбувається практично миттєво. Розчинність CO в рідкому металі дуже мала, тому можна вважати, що реакція окислення вуглецю є гетерогенною, тобто розчинені в залізі атоми вуглецю і кисню тільки на межі металу з газовою фазою утворюють молекулу CO , що переходить в газову фазу.

Характер кінетичних кривих окислення вуглецю за різних його концентраціях неоднаковий (рис.10.3).

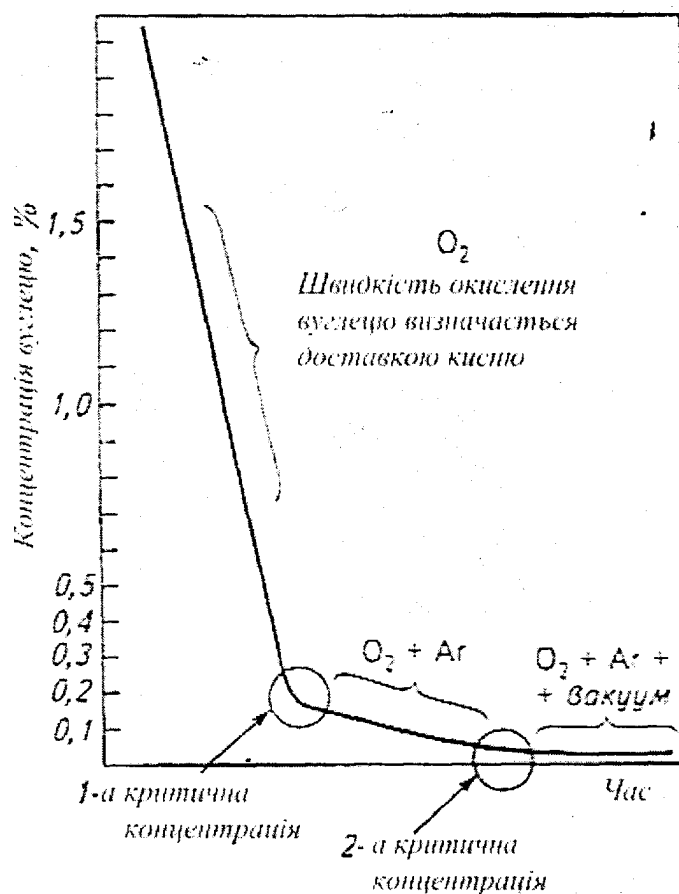


Рис.10.3 Кінетика реакції знеуглецювання

Із досягненням так званої критичної концентрації вуглецю (0,15-0,35%) швидкість його оксидатії починає помітно знижуватися. В даному випадку під критичною концентрацією розуміють концентрацію (або область концентрацій), при якій змінюється режим взаємодії. Як встановлено, в області концентрацій вуглецю вище критичних залежність вмісту вуглецю в металі від часу t характеризується прямою лінією, що свідчить про те, що процес лімітується зовнішньою дифузією (інтенсивністю подачі кисню). Подібний стан триває до так званої 1-ої критичної концентрації.

Практично це означає, що для прискорення процесу знеуглецювання (при вмісті вуглецю вище критичного) достатньо інтенсивніше подавати в метал кисень, тобто область на кінетичній кривій реакції окислення вуглецю до 1-ої критичної концентрації є область «кисневого голоду» (див.рис.10.3).

Нижче за 1-у критичну концентрацію ситуація змінюється: на швидкість процесу починає впливати ще один чинник — масоперенесення вуглецю до місця реакції («вуглецевий голод»). Якщо потрібно прискорити процес в цій області, то необхідно окрім інтенсивної подачі кисню організувати інтенсивне перемішування. Зазвичай це здійснюється

продуванням металу аргоном знизу. Якщо штучного перемішування не проводити, то реакція окислення вуглецю йтиме поволі, окислюватися буде не тільки вуглець, але й залізо, і при цьому збільшуватиметься окисленість як металу, так і, в значній мірі, шлаку.

10.4 Окислювання фосфору

Фосфор розчиняється в залізі в значних кількостях. При розчиненні фосфору виділяється деяка кількість тепла:



Фосфор зазвичай є шкідливою домішкою в сталі, і проведенню операції його видалення приділяється велика увага. Шкідливий вплив фосфору визначається наступним:

а) значно розширюється двофазна область між лініями ліквідусу і солідусу, внаслідок чого при кристалізації зливка або відливання виникає сильна первинна ліквіація, а також значно звужується λ -область, що полегшує розвиток сегрегації в твердому стані;

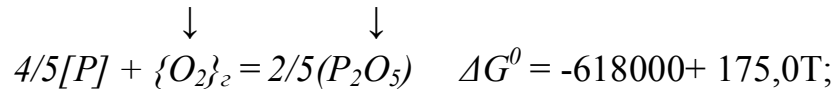
б) із-за відносно малої швидкості дифузії фосфору в α - і λ -твердих розчинах неоднорідність, що утворилася, погано усувається методами термічної обробки (особливо в литій сталі, не підданій пластичній деформації).

Розташовані в міжзеренному просторі крихкі прошарки, багаті на фосфор, знижують пластичні властивості металу, особливо при низьких температурах (*холодноламкість*). Шкідливий вплив фосфору особливо позначається на сталі при підвищеному вмісті вуглецю, тому у вуглецевих конструкційних сталях вміст фосфору не повинен перевищувати 0,035%, а в деяких марках - 0,030 %. У високоякісній сталі вміст фосфору не повинен бути більше 0,020 %.

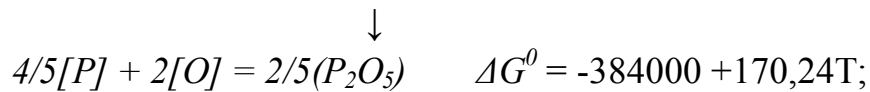
У шихту сталеплавильних печей фосфор переходить в основному з чавуну (в процесі доменної плавки весь фосфор шихти відновлюється). Деяка кількість фосфору може потрапляти в шихту з металобрухту, а також феросплавів. Якісна сталь повинна містити $< 0,040 \%P$, високоякісна - 0,010 - 0,020 $\%P$ і нижче. Операція видалення фосфору з металу називається знефосфоренням або **дефосфорацією**.

Окислення розчиненого в металі фосфору може відбуватися в результаті взаємодії його з киснем:

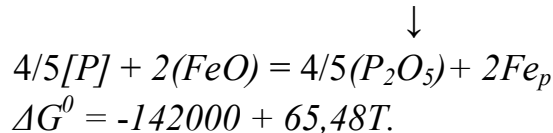
а) газової фази



б) розчиненням в металі

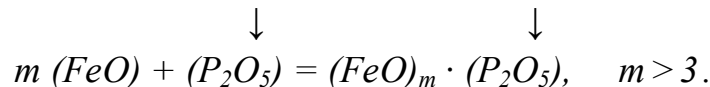


в) що міститься в оксидах заліза шлаку



У всіх випадках окислення розчиненого в металі фосфору супроводжується виділенням тепла. При окисленні фосфору газоподібним киснем виділяється значна кількість тепла. У деяких процесах, пов'язаних з переробкою фосфористих чавунів (наприклад, в томасівському процесі), за рахунок тепла від окислення фосфору відбувався нагрів металу

Приведені вище значення ΔG^0 отримані для чистих залізистих шлаків. При відносно низькій температурі деяка кількість фосфору може видалятися із сильнозалізистими шлаками. При цьому утворюються фосфати заліза:



Із рис. 10.4 видно, що існують оптимальні значення вмісту FeO (14-18%) і відношення $(\%CaO) / (\%FeO)$ (2,5 - 3,0).

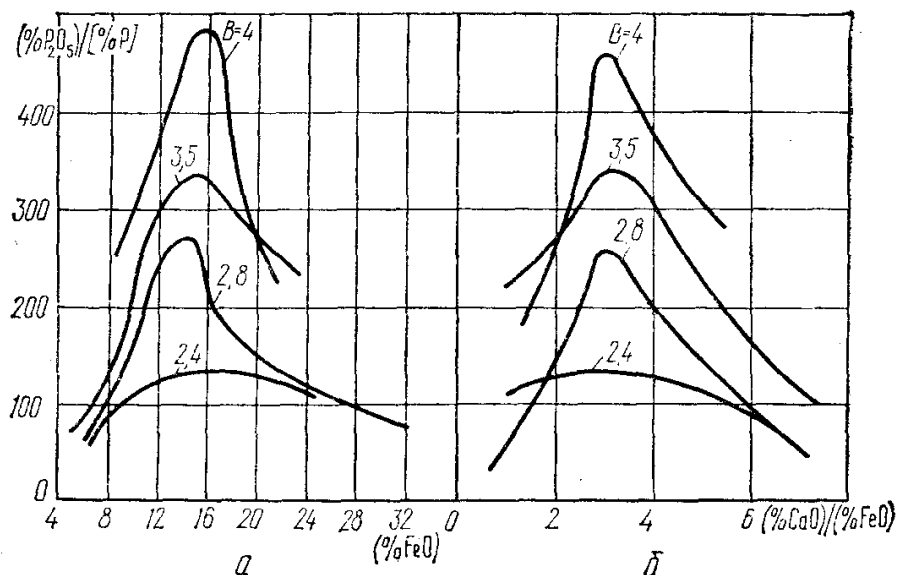


Рис. 10.4 Залежність коефіцієнту розподілу фосфору між шлаком і металом $(\% P_2O_5) / [\% P]$

від вмісту оксиду заліза (II) в шлаку (а), від відношення $(\% CaO) / (\% FeO)$ (б)
[Цифри біля кривих - основність шлаку $B = (\% CaO) / (\% SiO_2)$]

При великих значеннях останнього відношення знижується активність оксиду заліза (II), утруднюється асиміляція вапна в шлаку, а при малих значеннях зменшується активність оксиду кальцію в ньому.

Контрольні питання

- 1. Поясніть з використанням рівнянь, як відбувається окислення кремнію в окислювальній плавці?*
- 2. Як зміна впливу FeO в шлаку впливає на процес окислення кремнію?*
- 3. Поясніть які реакції окислення марганцю відбуваються в окислювальній плавці?*
- 4. Покажіть графічно зміну вмісту марганцю в металі по ходу киснево-конверторної плавки і поясніть появу на кривій «марганцевого горба».*
- 5. Яким фізичним ефектом супроводжується оксидація вуглецю?*
- 6. За рахунок яких заходів прискорюють окислення вуглецю?*
- 7. Поясніть як відбувається окислення фосфору в окислювальній плавці?*
- 8. Які особливості має дефосфорація металу в окислювальній плавці?*

11. ПРОЦЕСИ РОЗКИСЛЮВАННЯ СТАЛІ

Окислювальні умови ведення плавки в сталеплавильних агрегатах, наявність окислювальних шлаків, а також взаємодія металу з атмосферою при випуску і розливанні — все це є передумовою того, що кисень, розчинений в сталі, до моменту її випуску з агрегату має визначену і часто підвищену активність. Технологічну операцію, що забезпечує зниження активності кисню до необхідних меж, називають *розкислюванням*. Сталь, що пройшла таку обробку, називають *такою, що розкислена*. Якщо сталь, що розкислюють, при твердінні у виливницях поводить себе спокійно, тобто з неї майже не виділяються гази, то таку сталь називають спокійною. Якщо розкислювання не проводити, то в сталі при її поступовому охолодженні у виливниці протікатиме реакція між розчиненим киснем і вуглецем металу: $[O] + [C] = CO_2$. Бульбашки монооксиду вуглецю, що утворюються при цьому, виділяючись зі зливка, що кристалізується, приводять до того, що метал у виливниці інтенсивно переміщується, поверхня його вирує. Таку сталь називають киплячою. Іноді при розкислюванні зі сталі видаляють не весь кисень. Розчинений кисень, що залишився, викликає короткочасне кипіння металу. Таку сталь називають напівспокійною.

Досягнутий при розкислюванні рівень активності (концентрації) кисню називають *ступенем розкисленості*.

На рис. 11.1 приведені криві, що характеризують рівень окисленості сталі після її розкислювання. Згідно цієї схеми розкислювання киплячої сталі зводиться лише до деякого зниження змісту кисню в металі (рівень окисленості металу залишається вищим рівноважного з вуглецем). Найчастіше це забезпечується введенням деякої кількості марганцю (іноді в метал вводять також невелику кількість кремнію і алюмінію). Зазвичай в киплячій сталі міститься 0,3-0,4 % *Mn*. При розкислюванні напівспокійної сталі забезпечується зниження окисленості металу до рівня, приблизно відповідного рівноважному з вуглецем. Найчастіше це забезпечується введенням крім марганцю також певної кількості кремнію. Зазвичай напівспокійна сталь містить 0,4 - 0,5% *Mn* і 0,08-0,12% *Si*. При розкислюванні спокійної сталі рівень окисленості металу істотно нижче рівноважного з вуглецем. Таким чином, практично всю сталь, що виплавляється, піддають розкислюванню в тому або іншому ступені; при цьому активність розчиненого в металі кисню знижується до необхідних меж. Існують наступні способи розкислювання сталі:

- 1) глибинний, або осаджуючий; 2) дифузійний; 3) обробка синтетичними шлаками; 4) обробка вакуумом; 5) електрохімічний.

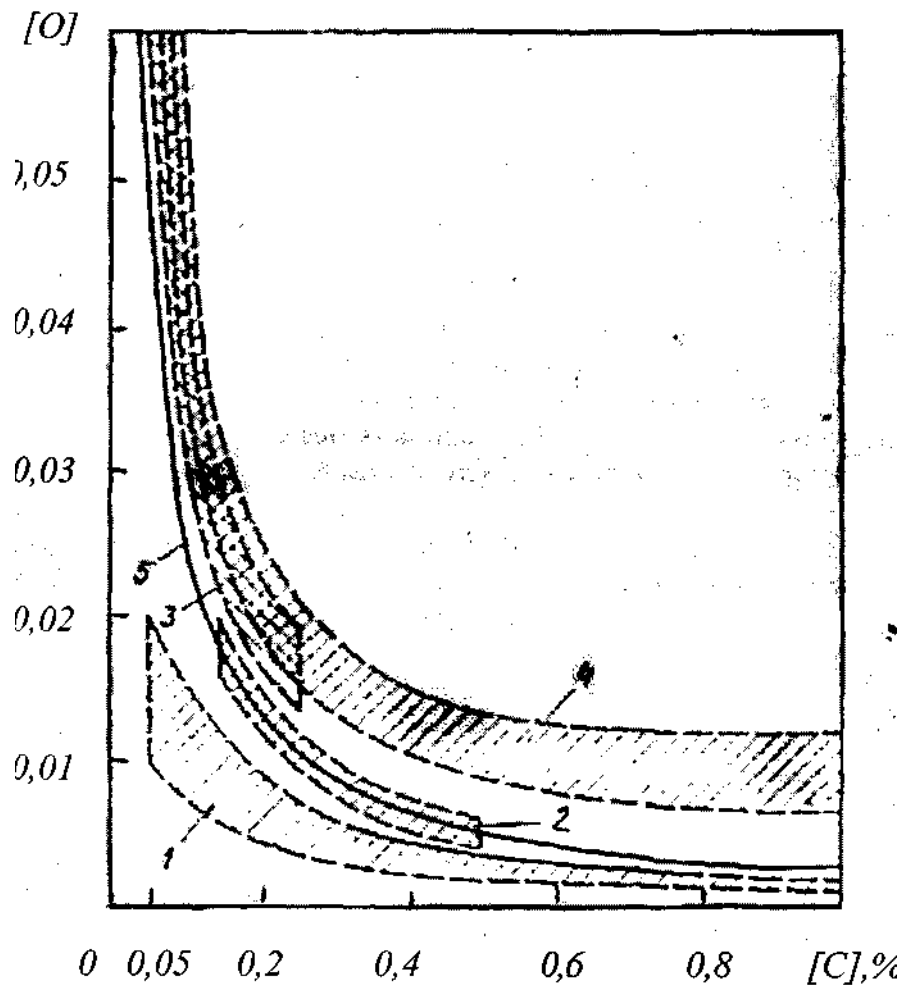


Рисунок 11.1 Рівень окисленості сталі після її розкислювання:

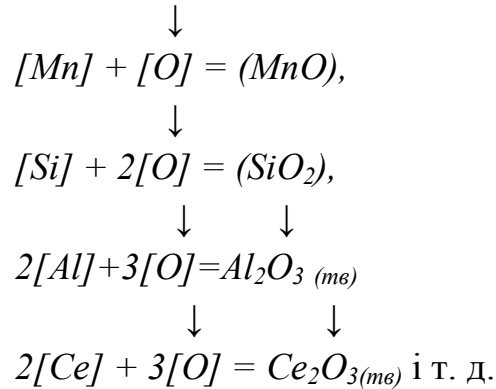
1, 2, 3— при виробництві відповідно спокійної, напівспокійної і киплячої сталі;

4 — області звичайного вмісту кисню в металі перед розкислюванням;

5—крива рівноваги з вуглецем

Глибинне, або осаджуюче, розкислювання полягає в переведенні розчиненого в сталі кисню в нерозчинний оксид шляхом введення в метал певного елементу-розкислювача. Елемент-розкислювач повинен мати більшу хімічну спорідненість до кисню, ніж залізо. В результаті реакції утворюється малорозчинний в металі оксид, густина якого менша за густину сталі. Отриманий таким чином «осад» спливає в шлак (звідси назва методу «осаджуючий»). Цей метод розкислювання часто також називають «глибинним», оскільки розкислювачі вводять в глибину металу. Як розкислювачі зазвичай застосовують марганець (у вигляді феромарганцю), кремній (у вигляді феросиліцію), алюміній, сплави рідкоземельних металів РЗМ (церію, лантану і ін.) і лужноземельних металів ЛЗМ, частіше кальцій.

Розкислювання здійснюється по наступних реакціях:



Перебіг всіх цих реакцій відбувається з виділенням тепла. Рівновага реакції осаджуючого розкислювання зрушується ліворуч при підвищенні і праворуч при зниженні температури. Практично це означає, що у міру пониження температури сталі (при її кристалізації у виливниці або в ливарній формі) реакції розкислювання продовжують йти і утворюються все нові і нові кількості оксидів, які не встигають спливати і віддалитися з металу. У зв'язку з цим при даному методі розкислювання, неможливо отримати сталь, абсолютно чисту від неметалевих включень, що є його недоліком. Проте цей метод набув широкого поширення як найпростіший і дешевий.

Розкислення сталі вуглецем. Ідеальним продуктом розкислення є газоподібний продукт – *монооксид вуглецю*. Тільки вуглець продукт є газоподібний продукт операції розкислення. При атмосферному тиску вуглець не є ефективним розкислювачем. Однак його ефективність значно підвищується при зниженому тиску. Для отримання тільки чистої сталі застосовують її вакуумну обробку.

Контрольні питання

1. Поясніть сутність терміну «розкислювання сталі».
2. Перелічіть відомі способи розкислення сталі.
3. Поясніть в чому полягає різниця між киплячою, напівспокійною і спокійною сталями?
4. Дайте характеристику осаджуючому (глибинному) розкисленню сталі.
5. Які розкислювачі застосовують при осаджуючому розкисленні сталі?
6. Напишіть поширені реакції розкислювання сталі осаджуючим способом.
7. В яких умовах вуглець може бути ефективним розкислювачем?

12. ЛЕГУВАННЯ СТАЛІ

Легованою називають таку сталь, до складу якої крім звичайних домішок входять легуючі домішки або вміст кремнію і марганцю в якій підвищено проти звичайної кількості. Леговані сталі можуть виплавлятися і без штучного введення в них легуючих елементів, наприклад, якщо в шихті використовують чавун, отриманий з руд, що містять легуючі домішки. Такі чавуни називають природно легованими. Так у складі залізняку Орсько-Халіловського родовища (Росія) міститься значна кількість хрому і нікелю. При переплавці цих руд в доменних печах отримують чавун, що містить $< 3\% Cr$ і $0,7 - 0,9\% Ni$. Відомо також Креміковське родовище залізняку в Болгарії. У складі Креміковських руд багато оксидів марганцю, і чавун, що виплавляється з них, містить до $4\% Mn$.

Проте в більшості випадків легуючі елементи вводять в метал у вигляді різних добавок. Легуючими можуть бути як елементи, що не зустрічаються в звичайній сталі, так і елементи, які в деякій кількості містяться у будь-якій сталі (C, Mn, Si, P). За ступенем розчинності в залізі легуючі добавки можна розділити на групи:

1. Метали, повністю розчинні в залізі - $Al, Ce, Mn, Cr, Ni, V, Cu, Co, Ti, Sb, Be$;
2. Метали, частково розчинні в залізі - W, Mo, Zr ;
3. Метали, практично не розчинні в залізі - Pb, Ag, Bi .
4. Метали, розчинність яких при температурах сталеваріння точно не встановлена, оскільки вони при високих температурах випаровуються - $Ca, Cd, Li, Mg, Na, Hg, Zn$.
5. Неметали частково розчинні в залізі - C, P, N, As, Se, B .

Зазвичай легуючі добавки вводять в метал або у вигляді чистих матеріалів (бруски нікелю, міді, алюмінію, графітовий порошок і так далі), або у вигляді сплавів із залізом (феромарганець, феросиліцій, ферофосфор, ферованадій і т.інш.). Поширення мають комплексні феросплави і лігатури. Прикладом комплексного сплаву може бути ФХМС ($40,5\% Cr$; $30\% Mn$; $10,8\% Si$; $5,17\% C$), що застосовується для легування хромистої конструкційної сталі у ківші. Лігатура $Fe - Al - Nb$ ($29,1\% Nb$ $18,3\% Al$; $3,54P$) знижує угар ніобію до $5 - 9\%$.

Рідкі лігатури кращі, ніж кускові, оскільки при їх використанні не знижується температура металу, рівномірніше розподіляються легуючі елементи в об'ємі сталі і зменшується їх угар.

Легуючі добавки – дорогі матеріали, тому вартість легованої сталі висока. Враховуючі високу вартість легованої сталі, всі заходи, що

призводять до зниження витрати легуючих добавок або до використання дешевших матеріалів, економічно ефективні. До таких заходів перш за все можна віднести використання легованих відходів (тобто відходи легованої сталі), так і відходів переробки природнолегованого металу. Наприклад замість ферованадію використовують ванадієвий конверторний шлак, замість відповідних феросплавів марганцеву і хромову руди.

Ряд легуючих елементів утворює в залізі розчини, близькі до ідеальних. Це *Mn, Co, Ni, Cr, Mo, Al*, з яких тільки кобальт і марганець дійсно утворюють практично ідеальні розчини; при утворенні останніх розчинів доводиться враховувати теплоту змішування. Проте часто легуючі добавки вводять в метал у невеликій кількості; вони утворюють із залізом розчини, які можна вважати нескінченно розбавленими, тобто розчинами, що підкоряються закону Генрі.

Зазвичай леговані сталі за вмістом легуючих домішок ділять на три групи: 1) низьколеговані; 2) середньо леговані; 3) високолеговані. При виробництві низьколегованої сталі кількість добавок, що вводяться в метал, порівняно невелика і введення їх особливих утруднень не викликає. Для виробництва низьколегованої сталі широко використовують сталеплавильні агрегати всіх типів: мартенівські і дугові печі, конвертери. При виробництві середньо- і високолегованих сталей використовуються комплексні технології, куди входять знесірчення чавуну, підготовка феросплавів, позапічна обробка сталі. Широкі можливості у виборі технологічних варіантів при виробництві легованих сталей в конвертерах і дугових печах надають агрегати комплексної обробки сталі типу піч-ківш, які працюють в основному в поєднанні з вакууматором. Ступінь засвоєння елементів при введенні феросплавів і алюмінію на установках доведення плавки у ківші наступні: марганець – 95%, алюміній вторинний – 45%, алюміній у вигляді катанки – 90%, кремній – 90%, ніобій – 97%, титан – 80%

Контрольні питання

- 1. Перелічіть метали, які повністю розчинені в залізі і можуть бути використані в якості легуючих елементів без обмежень.*
- 2. Які метали мають часткову розчиненість в залізі?*
- 3. Назвіть неметали, які частково розчинні в залізі.*
- 4. Які метали утворюють з залізом практично ідеальні розчини?*
- 5. В чому полягає сутність комплексних технологій отримання середньо і високолегованих сталей?*

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Теорія металургійних процесів: Підручник/В.Б.Охотський, О.А.Костьолов, В.К.Сімонов та ін. – К.: ІЗМН, 1997.- 512с.
2. Теория металлургических процессов: Учебник для вузов / Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. и др. – М. : Металлургия. 1989. 392с.
3. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов: Учеб. пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1988. 288с
4. Меджибожский М.Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. – Киев; Донецк: Вища шк. Головн. вид-во, 1986. – 280с.
5. Теория металлургических процессов: Учеб. Пособие для вузов / Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н., М. : Металлургия. 1986. 463с.
6. Теория металлургических процессов: Вольский А.Н., Сергиевская Е.М., М.: Металлургия, 1968, 344с

Навчальне видання

Конспект лекцій

з дисципліни «Теоретичні основи процесів (за фахом).

Розділ 1 «Теоретичні основи металургійних процесів»
для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня
спеціальності 136. Металургія освітньо-професійної програми
«Металургія чорних металів»

Укладач: Крячко Геннадій Юрійович

Підписано до друку «17__»_01__2019р

Формат А5__ Обсяг _3.0__ др. арк.

Замовлення №_11__

Тираж __50__

51918, м.Кам'янське,

вул. Дніпробудівська,2