

Міністерство освіти і науки України  
Дніпродзержинський державний технічний університет

Сафіна-Валуєва Л.О.

## **КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

**з дисципліни «Теорія металургійних процесів»  
для студентів напрямку 6.050401 – Металургія**

Затверджено редакційно-видавничою  
секцією науково-методичної ради  
Дніпродзержинського державного  
технічного університету  
« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2014 р., протокол № \_\_\_

Дніпродзержинськ  
2014

Розповсюдження і тиражування без офіційного дозволу Дніпродзержинського державного технічного університету заборонено.

Конспект лекцій з дисципліни “Теорія металургійних процесів” для студентів напрямку 6.050401 – Металургія / Укл.: Сафіна-Валуєва Л.О.– Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2014. – 117 с.

Укладач: канд. техн. наук, доцент Сафіна-Валуєва Л.О.

Відповідальний за випуск: зав.кафедри металургії чорних металів,  
докт.техн.наук, професор Сігарєв Є.М.

Рецензент: доцент кафедра ливарного виробництва Єрмоєнко А.П.

Затверджено на засіданні кафедри  
металургії чорних металів  
протокол № \_\_ від \_\_\_\_\_ 2014 р.

## ЗМІСТ

	Стор.
Введення до курсу.....	5
Тема 1 КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛІВ І МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ....	6
1.1 Значення металів для народного господарства.....	-
1.2 Загальна характеристика металів та металургійних процесів....	7
1.3 Класифікація металургійних процесів.....	10
Питання з теми для самостійного вивчення та осмислення.....	11
Тема 2 СУЧАСНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ЧОРНИХ МЕТАЛІВ ТА ЇХ СПЛАВІВ.....	12
2.1 Фізико-хімічна суттєвість і особливості доменного процесу....	-
2.2 Фізико-хімічна суттєвість і особливості одержання сталі.....	14
Питання з теми для самостійного вивчення та осмислення.....	22
ТЕМА 3, 4С ОСНОВНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСАХ.....	23
3.1 Основні закони хімічної термодинаміки.....	-
3.2 Термодинамічний потенціал, міра хімічного споріднення елементів. Стійкість і міцність хімічних споруд.....	28
Питання з теми для самостійного вивчення та осмислення.....	32
Тема 5,6С ПРОЦЕСИ ДИСОЦІАЦІЇ І УТВОРЕННЯ КАРБОНАТІВ, ОКСИДІВ І СУЛЬФІДІВ.....	33
5.1 Термодинамічні закономірності процесу дисоціації.....	-
5.2 Особливості дисоціації оксидів.....	37
Питання з теми для самостійного вивчення та осмислення.....	39
Тема 7 ОСНОВИ ТЕОРІЇ ВІДНОВЛЕННЯ.....	40
7.1 Загальна характеристика процесів відновлення.....	-
7.2 Відновлення оксидів феруму оксидом вуглецю та воднем.....	42
7.3 Вплив різних факторів на швидкість відновлення залізородних матеріалів.....	48
7.4 Відновлення марганцю, кремнію, фосфору та інших елементів у доменній печі.....	49
Питання з теми для самостійного вивчення та осмислення.....	54
Тема 8, 10С МЕТАЛУРГІЙНІ РОЗПЛАВИ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ.....	55
8.1 Шлакові розплави, їх технологічні функції в металургійних процесах.....	-
8.2 Властивості шлаків.....	57
8.3 Будова та склад шлаків.....	63
Питання з теми для самостійного вивчення та осмислення.....	68

Тема 9 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОКИСЛЮВАЛЬНОЇ ПЛАВКИ.....	69
9.1 Особливості реакцій окисації вуглецю.....	70
9.2. Термодинамічна оцінка реакцій окислення кремнію, марганцю та інших елементів.....	73
9.3. Неметалеві включення в сталі. Основні методи вилучення їх з металу.....	77
9.4. Процеси розкислювання сталі.....	85
9.5. Легування сталі.....	92
Питання з теми для самостійного вивчення та осмислення.....	94
Тема 11, 13С ОСНОВИ ТЕОРІЇ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ І ДЕФОСФОРАЦІ МЕТАЛУ.....	95
11.1 Джерела надходження сірки та фосфору в металургійні агрегати.....	-
11.2 Термодинамічні умови переводу сірки і фосфору з металу в шлакову фазу.....	97
11. 3 Умови десульфурації чавуну в доменній печі.....	99
11.3.1 Позапічна десульфурація чавуну.....	102
11.4 Дефосфорація металу.....	103
Питання з теми для самостійного вивчення та осмислення.....	106
Тема 12, 14С ОСНОВИ ТЕОРІЇ ГОРІННЯ.....	107
12.1 Загальна характеристика процесів горіння.....	-
12.2 Загальні термодинамічні закономірності реакцій горіння в системі вуглець-оксиген.....	111
12.3 Загальні термодинамічні закономірності реакцій горіння в системах: водень-оксиген та вуглець-водень-оксиген.....	114
Питання з теми для самостійного вивчення та осмислення.....	116
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ.....	117

## ВВЕДЕННЯ ДО КУРСУ

Курс «Фізико-хімія металургійних систем і процесів» - це теоретична основа металургії та одна з найважливіх у загальному циклі фундаментальних і професійно-орієнтованих дисциплін.

Будь-який металургійний процес являє собою складний комплекс фізичних і хімічних перетворень.

Металург повинен направляти ці процеси у потрібному напрямку, щоб вони відбувалися як найшвидше, супроводжувалися найменшими втратами металу і мали мінімальні коефіцієнти витрати матеріалів. Володіти і управляти процесом неможливо без розуміння його закономірностей.

Ці закономірності диктуються загальними законами фізики і фізичної хімії, які поєднуються в даному курсі. Фізична хімія дозволяє використовувати фізичні методи дослідження й фізичні теорії для вивчення і пояснення хімічних явищ та процесів.

Важливою задачею дисципліни є розвиток навичок застосування теорії на практиці, широкого впровадження теоретичних положень у виробництво.

В результаті вивчення дисципліни фахівець повинен:

знати основні термодинамічні та кінетичні закономірності металургійних процесів, умови одержання якісної продукції, специфіку протікання гетерогенних реакцій.

вміти оцінювати вплив різних факторів на швидкість металургійних процесів, керувати параметрами таким чином, щоб забезпечити отримання металу заданого складу і якості з максимально можливою швидкістю і найменшими втратами матеріалу.

мати навички розрахунків констант рівноваги, ентальпії окислювально-відновних процесів, їх швидкість, матеріальних і теплових балансів.

# Тема 1 КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛІВ І МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

## Питання до вивчення:

- 1.1 Значення металів для народного господарства.
- 1.2 Загальна характеристика металургійних процесів.
- 1.3 Класифікація металургійних процесів.

### 1.1 Значення металів для народного господарства

Значення чорних металів взагалі та сталі зокрема у народному господарстві велике. Без використання сталі не могли б розвиватися ані гірничо-промисловість, ані транспорт, ані машинобудування, ані сільське господарство. За останні 60-100 років значно збільшилось виробництво кольорових металів, особливо алюмінію, проте частка чорних металів у світовому виробництві продовжує залишатися переважаючою і майже незмінною – близько 95% загального виробництва металів. Протягом багатьох століть рівень економічної могутності тієї чи іншої держави визначається в першу чергу кількістю сталі, що виплавляється. При цьому основну масу становили так звані рядові марки сталі, частка якісних та високоякісних марок була невелика.

Нинішній період розвитку металургії характеризується корінною зміною як масштабів виробництва якісної та високоякісної сталі, так і її частки у загальному виробництві й методів отримання. Це пов'язане з рядом обставин: 1) для виробництва сталі потребуються видобуток вугілля й отримання з нього коксу, видобуток додаткових матеріалів, спорудження металургійних заводів, що пов'язане зі значними та все зростаючими (у зв'язку з виснаженням запасів багатих руд і дефіцитом коксівного вугілля) витратами матеріальних, енергетичних та трудових ресурсів; 2) розвиток техніки дозволяє безперервно підвищувати ефективність металургійного виробництва, тобто з тієї ж кількості руди та вугілля отримувати все більше металовиробів; 3) безперервне та здійснюване всезростаючими темпами переозброєння промисловості пов'язане

з виводом зі строю застарілого обладнання та відповідно з отриманням великої кількості металобрухту; металобрухт (а не залізна руда) все в більшому ступені стає основною сировиною для виробництва сталі (це відноситься перш за все до розвинутих в промисловому відношенні країн, тобто до країн з великою «металоемністю» народного господарства); 4) високі вимоги до якості сталі привели до розробки великої кількості нових технологій, що суттєво змінило за останні роки стан справ у сталеплавильній промисловості. Вимоги нових галузей техніки до якості багатьох марок сталі різко зросли 20-30 років тому й продовжують зростати.

Головним стає висока якість, чистота й надійність металопродукції. Неминуче при цьому ускладнення технології виправдовується результатом, що досягається.

Світове виробництво основних видів металопродукції та динаміка співвідношення між різними технологічними процесами виробництва сталі наведено на рис.1.1 і 1.2.

## 1.2 Загальна характеристика металів та металургійних процесів

Історія людського суспільства нерозривно пов'язана з розвитком металургії. Ще у прадавні часи були відомі самородні метали: золото, срібло, мідь та метеоритне залізо.

Нині Періодична система Д.І.Менделєєва включає 109 елементів, з яких 92 є метали. Промислове значення мають 75 металів [1].

У природі одними з найпоширеніших металів є алюміній та залізо. Вони займають відповідно 8,05% та 4,65% усієї земної кори (більш поширеним є тільки кисень – 47%, і кремній – 29,5%).

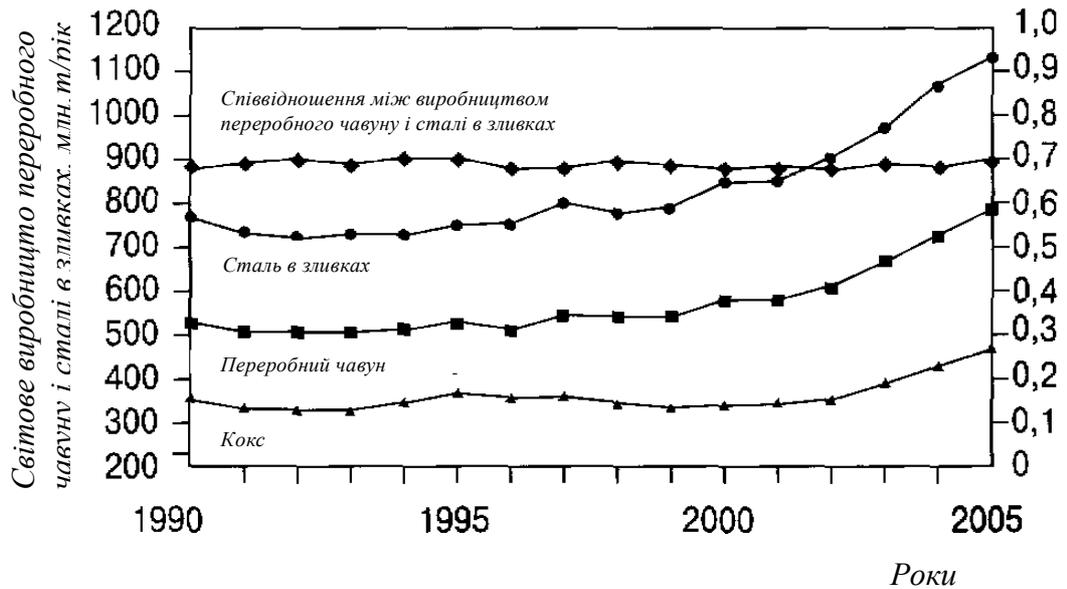


Рисунок 1.1 – Світове виробництво коксу, переробного чавуну і сталі у зливках, а також співвідношення між виробництвом переробного чавуну і сталі у зливках

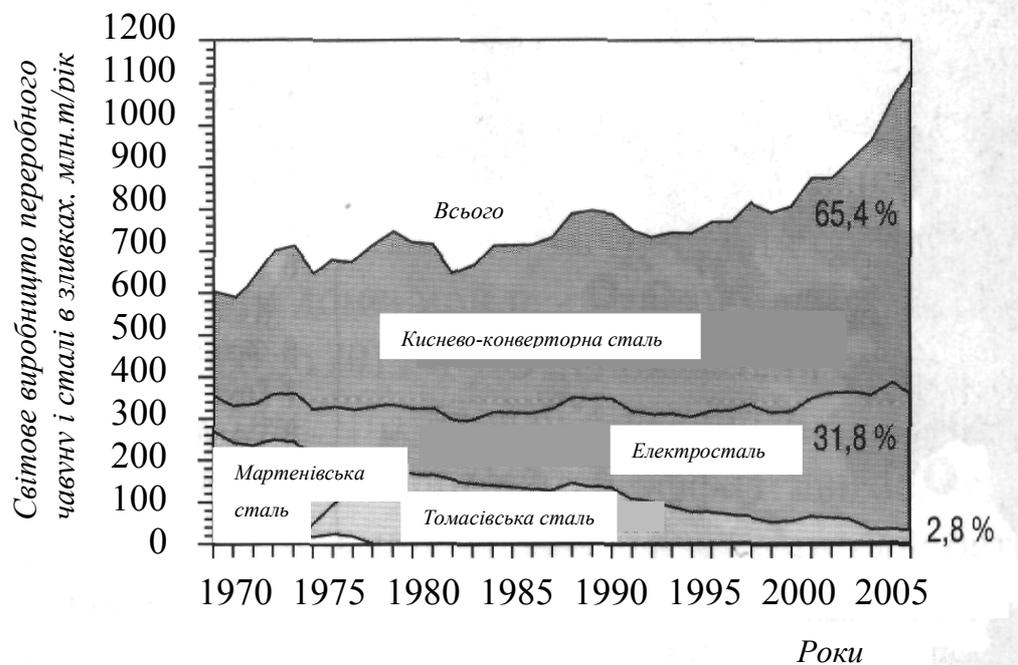


Рисунок 1.2 – Частка різних технологічних процесів у світовому виробництві сталі в зливках

Згідно до промислової класифікації метали поділяються на дві групи [2].

1. **Чорні метали.** До них відносять залізо (та його сплави), а також марганець, ванадій і хром, через те, що їх виробництво тісно пов'язане з виплавною заліза і його сплавів.

2. **Кольорові метали.** Кольорові метали поділяють на наступні групи:

1) *важкі кольорові метали*, які діляться на основні – мідь, нікель, свинець, цинк, олово, що відіграють провідну роль у народному господарстві, і менші – кадмій, кобальт, миш'як, сурма, вісмут, ртуть, які виробляються у значно меншій кількості (у порівнянні з основними металами);

2) *легкі кольорові метали* також поділяються на основні – алюміній, магній, титан, натрій і менші – берилій, літій, барій, кальцій, стронцій, калій;

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

4) *рідкісні метали* – поділяються 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 та лантаноїди;

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

Як видно саме з названь, легкі кольорові метали відрізняються від важких за їх щільністю. В перших вона знаходиться у межах від 0,53 (*Li*) до 4,5 (*Ti*), у других – від 5-6 (*As, Zn, Sb*) до 13,6  $г/см^3$  (*Hg*).

З великої кількості кольорових металів найширше використовують алюміній, мідь, цинк, свинець, нікель, магній.

Вказана класифікація металів має в значній мірі промисловий характер, тобто відображає спільність способів виробництва тої чи іншої групи металів і одночасно характеризує і спільність їх фізико-хімічних властивостей.

Як сировину для виробництва металів використовують різні за хімічним складом та фізичним станом матеріали (оксидні, сульфідні, самородні та ін.).

### 1.3 Класифікація металургійних процесів

Процесам отримання металів передують трудомісткі і досить тривалі операції підготовки руди: сортування, усереднення, дроблення, подрібнення, збагачення, окускування, обжиг.

Будь-який металургійний процес є складний комплекс фізико-механічних і фізико-хімічних перетворень.

Процеси, які використовуються у сучасному металургійному виробництві, поділяються на дві групи, які різко відрізняються одна від одної: *пірометалургійні* і *гідрометалургійні*.

Пірометалургійні процеси протікають при високих температурах і являють собою складні та різноманітні взаємодії, в яких зазвичай беруть участь газова, металева і шлакова (оксидна) фази. Взаємодіючі фази можуть знаходитися у твердому, рідкому або газоподібному стані, наприклад: газ-газ (процеси горіння газоподібних речовин), газ-тверде тіло (процес горіння твердого палива), термодинамічна дисоціація карбонатів, оксидів, сульфідів та інших речовин.

Ще складніші реакції характерні для відновно-оксидаційних процесів: газ – твердий оксид – рідкий метал (виробництво чавуну та сталі).

Гідрометалургійні процеси протікають при температурах 10-300<sup>0</sup>С на поверхні зіткнення твердої і рідкої фаз. Існують наступні види цих процесів: вилуговування, різні види очистки розчинів від домішок (електролітичне осадження, адсорбція та ін.).

Чорні метали та їх сплави отримують в пірометалургійних процесах (1500-2000<sup>0</sup>С), при вивченні слід знати як термодинамічні, так і кінетичні закономірності фізико-хімічних явищ.

**Питання з теми**  
**для самостійного вивчення та осмислення**

- 1. Яке значення мають метали для розвитку сучасного суспільства?*
- 2. Охарактеризуйте співвідношення між різними технологічними процесами виробництва сталі.*
- 3. Яка існує промислова класифікація металів?*
- 4. Надайте характеристику пірометалургійних процесів.*
- 5. Наведіть класифікацію металургійних процесів.*

## Тема 2 СУЧАСНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ЧОРНИХ МЕТАЛІВ ТА ЇХ СПЛАВІВ

### Питання до вивчення:

2.1 Фізико-хімічна суттєвість і особливості доменного процесу

2.2 Фізико-хімічна суттєвість і особливості одержання сталі

### 2.1 Фізико-хімічна суттєвість і особливості доменного процесу

Головна мета доменного процесу – виплавка чавуну із залізорудних матеріалів.

Маршрут доменна піч–кисневий конвертор був, є і буде переважати під час виплавки сталі, особливо високоякісних марок для листового виробництва.

Доменний процес характеризується наступними особливостями, що суттєво відрізняють його від інших металургійних процесів:

- доменна піч це є поновлюючий агрегат, в якому відбуваються процеси відновлення феруму, кремнію, марганцю та інших елементів.

- доменна піч працює за принципом протитоку: шихтові матеріали рухаються зверху вниз, а гази, що утворюються при згоранні палива, знизу догори.

- доменна піч - це агрегат шахтного типу, розміри якого по висоті в 3-4 рази перебільшують розміри за перетином.

Для раціонального використання газів необхідно, щоб вони рухались не широкими каналами з найменшим опором, в результаті чого вони можуть залишати піч з високим вмістом оксиду вуглецю, а крізь шихту, при якнайбільшому контакті з матеріалами, що нагріваються та хімічно обробляються.

Ось чому в доменному процесі важливе значення мають наступні чинники: підготовка шихти для надання їй певних фізичних властивостей

(кусковатість і ситовий склад, міцність, пористість); раціональне завантаження, що забезпечує ретельну обробку шихти газами та рівномірне розподілення газових потоків по перетину печі; окреслення профілю робочого простору печі, які виключили б утворення шляхів малого опору та зависання, затримки шихти при її опусканні; необхідна кількість і швидкість дуття, що забезпечує рівномірний розподіл газів за перетином печі. Дотримання цих умов надає можливість краще використовувати газ при його рухові назустріч шихті, що опускається.

Вуглець в доменній печі використовується не тільки як паливо, але і як реагент-поновлювач. В останньому випадку він витрачається у вигляді твердого (чи розчиненого) вуглецю або газоподібного оксиду вуглецю.

При згоранні вуглецю в оксид вуглецю виділяється втричі менше тепла, ніж при згоранні його у вуглекислоту. Таким чином, використання вуглецю буде тим ефективніше, чим в більшому ступені він окислюється в  $\text{CO}_2$ . Однак спалювання всього вуглецю в двооксид неможливе, тому тільки близько половини теплоти від згорання вуглецю реалізується в печі. Друга ж половина залишається у вигляді потенціального тепла, яке виражене теплотою згорання колошникового газу.

В шихтових матеріалах, по мірі опускання, під впливом гарячих газів відбуваються суттєві зміни. З матеріалів повністю видаляються леткі речовини, поновлюються оксиди металів.

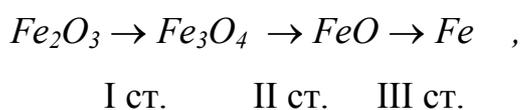
Далі поновлений метал навуглецьовується.

До повного відновлення всього заліза та інших елементів починається процес шлакоутворення – поєднання оксидів деяких елементів в складніші комплекси, що утворюють при взаємному розчиненні шлак, який стікає вниз і при цьому змінює свій склад. Зміна складу шлаку відбувається в результаті розчинення в ньому твердих компонентів та відновлення деяких елементів з оксидів, що знаходилися в первинному шлаку.

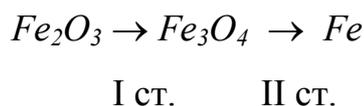
На рівні фурм згорає вуглець коксу (або іншого пального) у вуглекислий газ та оксид вуглецю. Азот надходить з повітря, а водень – з водяної пари,

вуглеводнів та летких речовин пального. Біля фурм неминуче відбувається окислення киснем дуття складових чавуну: заліза, вуглецю та інших елементів. При виході з окислювальних зон протікають процеси повторного відновлення окислених елементів чавуну.

Відновлення заліза є основною метою доменної плавки, тому що в звичайному переробному чавуні міститься 93-95%  $Fe$ . В доменній печі ферум може відновлюватися з трьох оксидів:  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  та  $FeO$ , які містять відповідно 30,06; 27,64 та 22,28% кисню. При температурах вище 843 K ( $570^{\circ}C$ ) відновлення відбувається за схемою:



а при температурах нижче  $570^{\circ}C$  відновлення йде в дві стадії:



Вказані схеми дещо спрощені, тому що не враховують утворення деяких твердих розчинів.

Основна частина феруму відновлюється з оксидів, що знаходяться в твердому стані. Деяка частина оксидів, що не встигли відновитися до початку шлакоутворення та плавлення шлаку, переходить в рідкий шлак, відкля відновити залізо важче, ніж з вільних оксидів.

## 2.2 Фізико-хімічна суттєвість і особливості одержання сталі

Головна задача одержання сталі – оксидація добавок (вуглець, марганець, кремній, фосфор та інші), що містяться у первинній металевій шихті. Тому у метал повинен вводитися в необхідній кількості кисень. Джерелом кисену є газова фаза (повітря, технічний кисень), шлакова фаза, тверді окисники, що додаються в агрегати, футерівка. Кисень розчиняється у металі й взаємодіє з елементами, що мають до нього спорідненість більшу, ніж у заліза.

Окислювальна плавка у металургії чорних металів представлена конвертерним, мартенівським та електрометалургійними виробництвами.

Незважаючи на зовнішню різницю оформлення окислювальної плавки сталеплавильного виробництва (конвертер, мартенівська піч, крім електропечі) фізико-хімічна суть процесів, що відбуваються при цьому, однакова, хоча вони й різняться швидкістю здійснювання.

Первісною металевією шихтою окислювальної плавки є чавун та різновиди металевією брухту, які містять вуглець, марганець, кремній, фосфор, сірку та інші домішки.

Під час окислювальної плавки металевією шихти домішки окислюються завдяки підведенню до ванни кисню та кисневих газів до ванни; додавання залізородних матеріалів, у яких кисень міститься у вигляді оксидів феруму  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ; надходження кисню з окислювальної атмосфери сталеплавильного агрегату.

Внаслідок окислювання вміст домішок у розчині зменшується і метал наближається до складу сталі, що виробляється. Одночасно конденсовані продукти окислювання утворюють шлак, а газоподібні – переходять в атмосферу сталеплавильного агрегату.

Перетворення металевією шихти на сталь відбувається протягом певного часу: у конвертерних процесах протягом 10,..., 20 *хвил.*, у мартенівському та електропічному – 1,..., 10 *год.* Різна швидкість процесу досягається регулюванням інтенсивності уводу кисню до ванни, а також визначається терміном завалки у сталеплавильний агрегат металевією шихти, перш за все металевією брухту.

Після закінчення окислювальної плавки у метал додаються матеріали, що створюють потрібний вміст елементів для даної марки сталі, і сталь розливається по виливницях або на машинах безперервного розливу сталі (МБРС). Заливки або заготовки, що утворюються внаслідок твердіння сталі, йдуть у прокатне виробництво, у якому їм надається потрібна форма прокатної продукції.

Сталь виробляють декількома способами. Найбільше поширення отримали способи виплавки сталі в конвертерах, мартенівських та електричних печах.

*Конвертерний процес* є перший масовий спосіб отримання рідкої сталі.

Відкрив та розробив його англійський винахідник Генрі Бессемер в 1859р., англієць Сідней Томас в 1878 р. замість кислої динасової футеровки використав в конвертері основну футеровку.

Простота технологічного процесу і низькі капітальні витрати на будівництво конвертерних цехів призвели до швидкого розповсюдження обох способів.

Однак, і бессемерівський, і томасовський процеси мають великий спільний недолік. У повітрі для продувки міститься 79%  $N_2$ , який, потрапляючи у рідкий метал, погіршує його якість.

В 1934 р. інженер М.І.Мозговий запропонував продувку чавуну у ковші технічно чистим киснем.

Широке розповсюдження конвертерне виробництво з використанням для продувки металу кисню отримало лише після розробки процесу продувки зверху, крізь охолоджувану водою фурму.

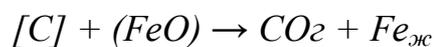
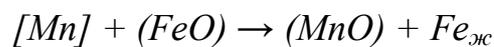
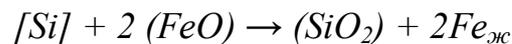
Метод продувки металу в конвертері киснем зверху був запропонований ще в одному з патентів Бессемера. Але практично був реалізований тільки в конвертерному цеху австрійської компанії *VOEST* в середині ХХ ст. (м.Лінц, 1952 р. і в м.Донавіце, 1953 р.) [3]. Новий процес отримав декілька назв: 1) *LD*-процес (від нім.*Linz Dusenferfahren* — фурмений процес у Лінце або по перших буквах назв міст *Linz* і *Donawitz*); 2) *BOP*-процес (від англ. *Basic Oxygen Process* - основний кисневий процес); 3) киснево-конвертерний процес. Виходячи з теплового балансу киснево-конвертерного процесу, частка металевого лома може становити 20- 25 % від маси садки.

Нині процес переділу чавуну в сталь у конвертерах – це є основний спосіб одержання сталі. На рис.2.1 показано будову сучасного конвертера, у якому можна виділити циліндричну середню частину

Відповідно до сучасних уявлень [3] реакційна зона в конвертері може бути умовно поділена на первинну й вторинну. У *первинній реакційній* зоні основним процесом є засвоєння кисню, що вдувається, який протікає на границі поділу окисний газ-метал. Занурення газового струменя в рідину викликає ежекцію металу в газовий потік і дроблення газового потоку на окремі об'єми. Ступінь ежекції металу зростає при збільшенні динамічного напору газового потоку (у місці зустрічі з ванною металу), концентричну горловину (у вигляді усіченого конуса) і сферичне днище.

Залежно від умов подачі кисню і перемішування ванни може настати мить, коли швидкість окислення буде лімітуватися не масопереносом кисню в газовій фазі, а масопереносом крізь плівку оксидів.

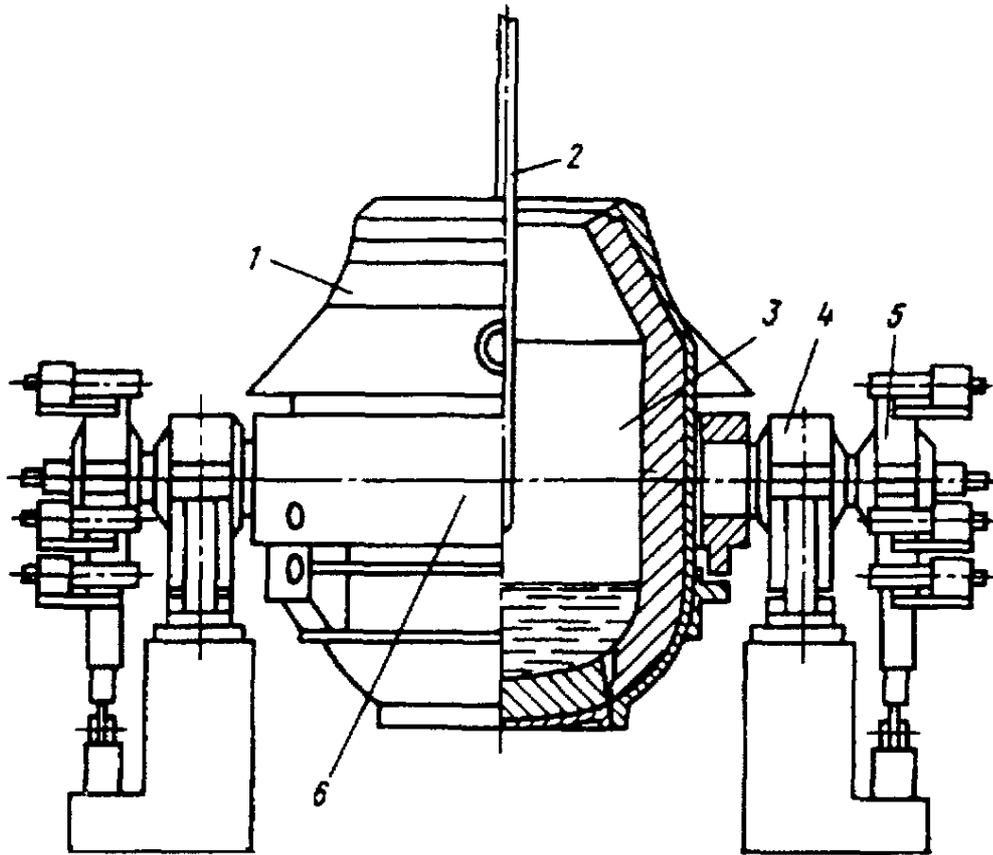
Плівка оксидів, що утворилася в первинній реакційній зоні і яка складається в основному з оксидів заліза, вступає в контакт з металом ванни. Це так звана вторинна реакційна зона, в якій відбуваються реакції:



Відбувається також розчинення кисню в металі  $(FeO) \rightarrow Fe_{ж} + [O]$ . Розчинений кисень в результаті перемішування переміщається на деяку відстань від поверхні розчинення, де можливі реакції:



Згідно з результатами досліджень, що проводилися в останні роки, основна частина домішок ванни окислюється в межах реакційної зони. Вагома роль при цьому належить процесу окислення вуглецю. Виділення в зоні реакції  $CO$  сприяє перемішуванню ванни та в значній мірі інтенсифікує процес масопереносу.



1 – корпус з футеровкою; 2 – киснева фурма; 3 – робочий простір;  
4 – опорні вузли; 5 – механізм повороту; 6 - опорне кільце

Рисунок 2.1 – Кисневий конвертор

В той же час при вдуванні кисню зверху в окремих частинах об'єму металу в конверторі можуть існувати зони, що слабо перемішуються, тобто вміст ванни може бути нерівномірним.

Конвертерний процес із комбінованою продувкою почав поширюватися в 1977-1978 р.

В технічній літературі використовуються чисельні назви технології комбінованих процесів, що використовуються в різних країнах. Найчастіше використовуються позначення *LD-OB* (*LD + Oxygen - Bottom - Blowing*), *LD-AB* (*LD + Argon - Bottom - Blowing*), *LD-CB* (*LD + Counter - Blowing*), *VAP*

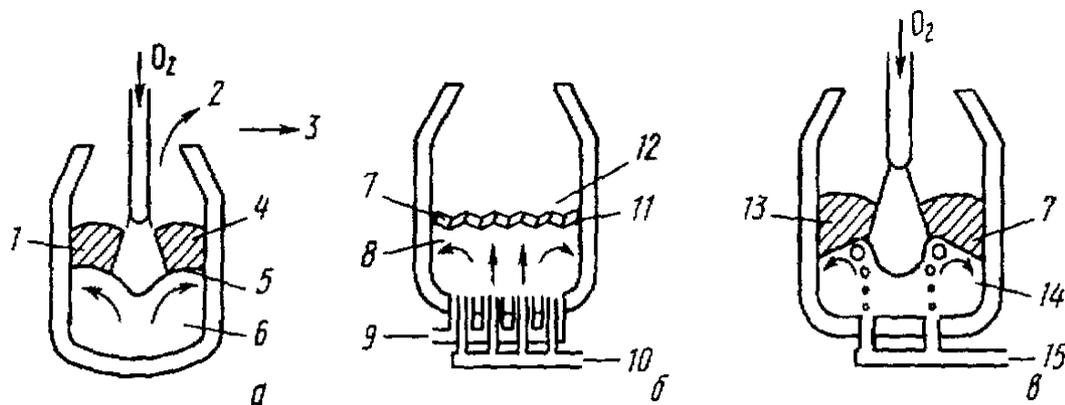
(*Bath – Agitation - Process*), *STB* (*Sumitomo – Teem - Bubbling*), *OTB* (*Oxygen – Top – and - Bottom*), *LBE* или *LEB* (*Lance – Equilibrium - Bubbling*).

Порівняльну оцінку роботи конвертерів з різною схемою продувки представлено на рис.2.2.

Найпростішим і ефективнішим виявився спосіб комбінованої продувки киснем зверху й невеликою кількістю інертного газу знизу.

Створена близько 150 років тому конструкція конвертера виявилася дуже “живучою”. Ця конструкція використовується в ряді технологій, розроблених в останні роки. Наведемо кілька прикладів: вакуумний конвертер, конвертер-електропіч, конвертер-газогенератор, конвертер-агрегат рідкофазного відновлення.

Технологія виробництва сталі в мартенівських печах полягає у веденні плавки на поду пламенної відбивної печі, обладнаній регенераторами для попереднього підігріву повітря (іноді газу).

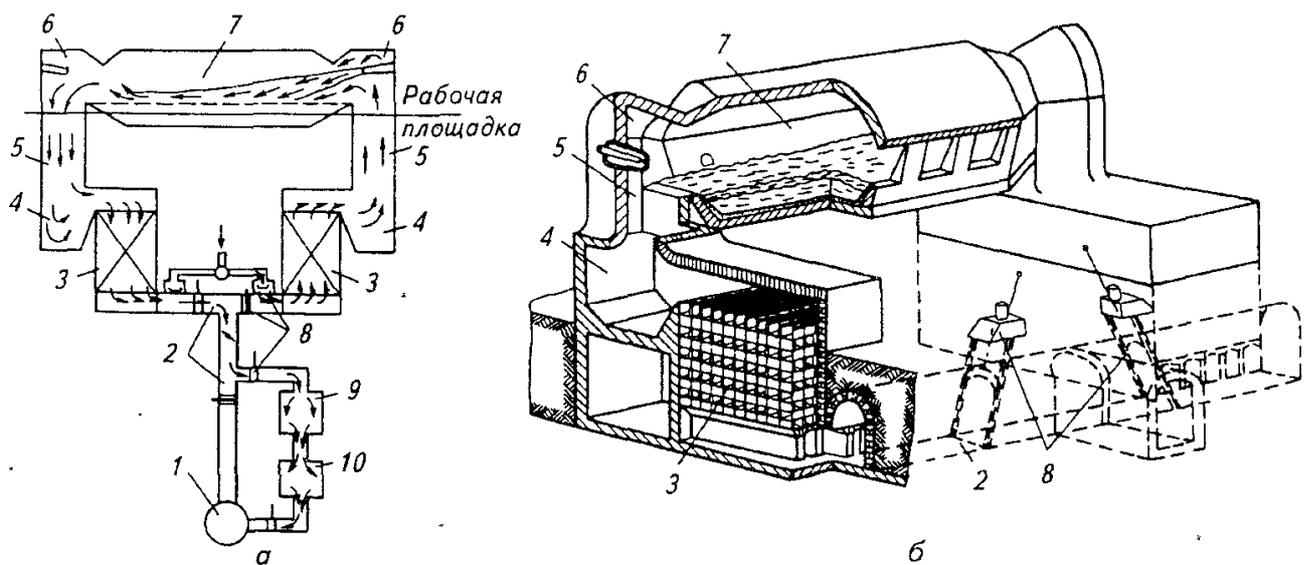


а – продувка зверху; б – донна продувка; в – комбінована продувка;  
 1 – якісний контроль шлаку; 2 – викиди; 3 – неоднорідний склад ванни;  
 4 – висока температура шлаку; 5 – слабкий розвиток реакції шлак-метал; 6 – недостатнє перемішування ванни; 7 – прискорення реакцій шлак-метал; 8 – добре перемішування ванни; 9 – введення вуглеводнів;  
 10 – введення суміші  $O_2$  + порошок  $CaO$ ; 11 – низька температура шлаку; 12 – ускладнений контроль шлаку; 13 – відносно невисока температура шлаку; 14 – додаткове перемішування ванни; 15 – введення інертного і охолоджуючого газу, а також порошку  $CaO$

Рисунок 2.2 – Порівняльна оцінка роботи конверторів з верхньою, донною і комбінованою продувкою

Початком існування мартенівського процесу можна вважати 1864 р., коли П'єр Мартен на одному з французьких заводів зварив першу плавку. У мартенівську піч завантажують шихту (чавун, металевий лом і ін.), що поступово плавиться під впливом тепла від факелу палива, що спалюється. Після розплавлення у ванну вводять різні добавки для того, щоб отримати метал потрібного складу й температури.

Мартенівська піч симетрична по своїй конструкції й складається з наступних основних елементів (рис.2.3): робочий простір, головки, вертикальні канали, шлаковики, регенератори, лежаки, реверсивні й регулювальні клапани, котел-утилізатор, газоочистка й димова труба.



1 — димова труба; 2 — лежаки; 3 — регенератор;  
 4 — шлаковик; 5 — вертикальний канал; 6 — головка;  
 7 — робочий простір; 8 — реверсивні й регулювальні  
 клапани; 9 — котел-утилізатор; 10 — газоочистка

Рисунок 2.3 – Схема будови (а) і загальний вид (б) мартенівської печі

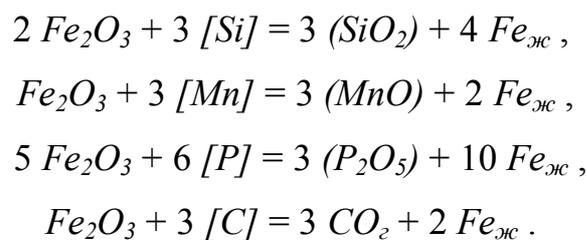
Споруда мартенівської печі поділяється на верхню й нижню. Зазвичай робоча площадка мартенівського цеху розташована на 5-7 м вище рівня

підлоги цеху. Із всіх частин печі робочий простір експлуатується в найважчих умовах – у ньому ведеться плавка сталі.

Залежно від складу шихти розрізняють:

- 1.Скрап-процес, при якому основною складовою частиною шихти є сталевий скрап (металобрухт).
- 2.Скрап-рудний процес, при якому основні складові шихти (55-75%) – тверді компоненти: скрап (металобрухт) і залізна руда, а рідкий чавун заливають в піч безпосередньо із чавуновозних ковшів.

Рідкий чавун, проходячи крізь шар брухту взаємодіє із залізною рудою. Починається інтенсивне шлакоутворення. Домішки чавуну енергійно реагують із оксидами феруму руди:



Для прискорення процесу плавлення й окислювання домішок ванну продувають киснем ( $30 \text{ м}^3/\text{т}$  сталі).

Завдяки своїм якостям і дешевині мартенівська сталь знайшла дуже широке застосування. На початку ХХ в. частка мартенівської сталі становила половину загального світового виробництва сталі. Однак, у сучасних умовах мартенівський процес вже не витримує конкуренції з конвертерним і електроплавильним. Зміна структури сталеплавильного виробництва у світі представлена на рис.2.4.

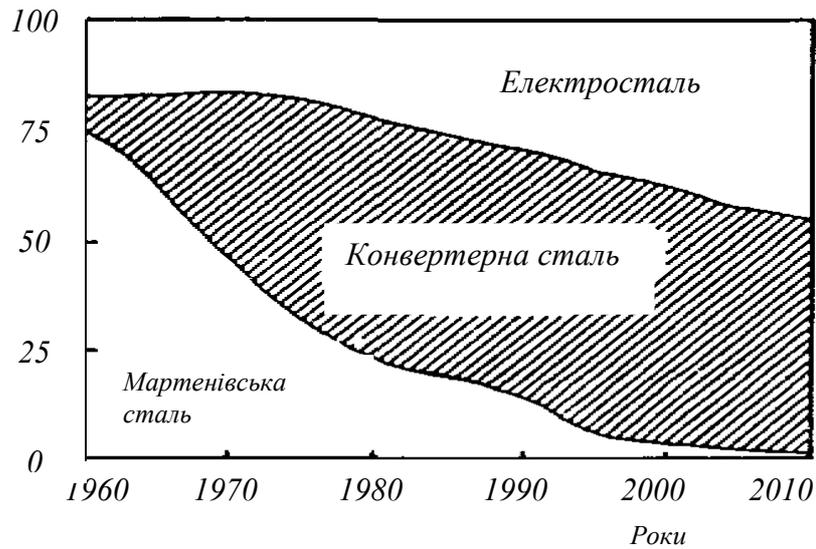


Рисунок 2.4 – Зміна структури сталеплавильного виробництва у світі

### Питання з теми

#### для самостійного вивчення та осмислення

1. Охарактеризуйте фізико-хімічну суть процесів одержання чавуну.
2. Охарактеризуйте фізико-хімічну суть процесів одержання сталі.
3. Основні характерні особливості доменного процесу.
4. Назвіть джерела надходження кисню в конвертерному процесі.
5. В чому полягає основна різниця окисації вуглецю в конвертерному і мартенівському процесі?

## **Тема 3, 4С ОСНОВНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСАХ**

### **Питання до вивчення**

3.1 Основні закони хімічної термодинаміки.

3.2 Теродинамічний потенціал, міра хімічного споріднення елементів. Стійкість і міцність хімічних сполук.

### 3.1 Основні закони хімічної термодинаміки.

Провідні металургійні процеси засновані на реакціях відновлення і оксидації металів, внаслідок чого міцність зв'язку металу з киснем, яка виражена тим чи іншим засобом, є в теорії металургії однією з важливіших характеристик. Визначення таких характеристик здійснюється шляхом термодинамічного дослідження реакцій дисоціації оксидів. Вивчення реакцій дисоціації сульфідів на основі термодинамічних критеріїв дозволяють встановлювати умови звільнення металів від сірки.

Таким чином, реакції дисоціації хімічних сполук, зокрема карбонатів, оксидів і сульфідів, це є наріжний камінь термодинамічного вивчення металургійних процесів [4].

Процесам дисоціації хімічних сполук різного типу властиві єдині теоретичні закономірності. Єдиними залишаються у всіх випадках як методи дослідження, так і принциповий характер отриманих критеріїв (пружність дисоціації, змінення термодинамічного потенціалу або вільної енергії та ін.). Термодинаміка дає відповідь на питання: може чи не може відбуватися перебіг процесу в заданих умовах, в якому напрямку і до якої межі він буде проходити. Крім термодинамічних закономірностей велике значення має знання основ хімічної кінетики, за допомогою якої визначається швидкість процесу та фактори, направлені на його прискорення.

Розглянемо загальні положення термохімії.

*Закон Гесса* – це основний закон термохімії, який установлює, що тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від виду та стану похідних речовин та кінцевих продуктів, але не залежить від шляху переходу.

Із закону Гесса виходить, що тепловий ефект реакції дорівнює різниці між теплотою утворення усіх речовин, що вказані в правій частині рівняння, й теплотою утворення усіх речовин, що вказані в лівій частині рівняння (які взято з коефіцієнтами, що дорівнюють коефіцієнтам перед формулами цих речовин у рівнянні реакції).

Наприклад, для реакції  $vB + dD = qQ + rR$ , де  $v, d, q, r$  - коефіцієнти при формулах речовин відповідно  $B, D, Q$  та  $R$  у рівнянні реакції (стехіометричні коефіцієнти),

$$\Delta H_x = (q \Delta H_{\text{утв}Q} + r \Delta H_{\text{утв}R}) - (v \Delta H_{\text{утв}B} + d \Delta H_{\text{утв}D}),$$

де  $\Delta H_x$  - тепловий ефект реакції;

$\Delta H_{\text{утв}Q}, \Delta H_{\text{утв}R}, \Delta H_{\text{утв}B}, \Delta H_{\text{утв}D}$  - теплота утворення речовини, відповідно  $Q, R, B, D$ .

Згідно *другого закону термодинаміки* спонтанно протікають процеси, що проходять зі зменшенням вільної енергії ( $\Delta G_{298}^0 < 0$ ). В першому наближенні величину  $\Delta G_{298}^0$  реакції відновлення, що вивчається, можна розрахувати, використовуючи рівняння типу

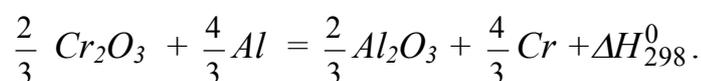
$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \quad (3.1)$$

Оскільки процеси металотермічного відновлення протікають в області високих температур, при орієнтовному розрахунку беремо  $T = 2000$  К.

Для визначення  $\Delta H_{298}^0$  можна скористатися рівнянням, що витікає з першого закону термодинаміки  $\Delta H_{298}^0 = \Delta(\Delta H_{298}^0)_i$ , де  $i$  - індекс речовини.

Розглянемо приклад розрахунку для реакції відновлення  $Cr$  з  $Cr_2O_3$ .

Запишемо рівняння реакції з розрахунку на 1 моль оксигену.



Тепловий ефект процесу та зміну ентропії  $\Delta S_{298}^0$  визначають згідно з висновком закону Гесса:

$$\Delta H_{298}^0 = \frac{2}{3} \Delta H_{Al_2O_3}^0 - \frac{2}{3} \Delta H_{Cr_2O_3}^0 ;$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum S_{прод}^0 - \sum S_{початк}^0 ,$$

де  $\Delta H_{Al_2O_3}^0, \Delta H_{Cr_2O_3}^0$  - ентальпія утворення відповідно  $Al_2O_3$  і  $Cr_2O_3$ ;

$\sum S_{прод}^0, \sum S_{початк}^0$  - сума ентропії відповідно продуктів та вихідних речовин.

Для приведеної вище реакції відновлення  $Cr$

$$\Delta S_{298}^0 = \frac{4}{3} S_{Cr}^0 + \frac{2}{3} S_{Al_2O_3}^0 - \frac{4}{3} S_{Al}^0 - \frac{2}{3} S_{Cr_2O_3}^0 .$$

Підставляючи отримані значення  $\Delta H_{298}^0$  та  $\Delta S_{298}^0$  у рівняння (3.1), визначаємо  $\Delta G_{298}^0$  досліджуваної реакції і робимо висновок про можливість протікання процесу.

Процес відбудеться при  $\Delta G_{298}^0 < 0$  (тобто негативне) і не відбудеться при  $\Delta G_{298}^0 > 0$  (тобто позитивне).

*Константа рівноваги* реакції є вираженням закону дії мас для реакції, що розглядають, та дає кількісну характеристику рівноваги.

Константа рівноваги дорівнює відношенню добутку рівноважних концентрацій (чи парціальних тисків) продуктів реакції в степені числа молей, що беруть участь, до добутку цих же величин для початкових речовин.

Наприклад, для газової реакції (ідеальна система)



$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^v} ,$$

де  $p$  - парціальний тиск компонента.

Числове значення константи рівноваги показує, на скільки праворуч пішла реакція. Чим більше  $K_p$ , тим більше утворилося продуктів реакції.

В реальній системі добуток рівноважних концентрацій (парціальних тисків) залежить також від концентрації речовин, що беруть участь у реакції, тиску та інших факторів.

Тоді у виразі константи рівноваги замість концентрації підставляють активності речовин в конденсованих фазах ( $a$ ), замість парціальних тисків – фугативність (леткість) газів ( $f$ )  $a = N \gamma$ ;  $f = p \gamma$ , де  $N$  - молярна частка речовини;  $\gamma$  - коефіцієнт активності.

*Правило фаз* дає якісну характеристику рівноваги:  $C = \kappa + n - \phi$ , де  $C$  - число ступенів свободи, тобто число параметрів, які можна довільно змінювати у визначених межах, зберігаючи число та природу фаз, що знаходяться у рівновазі. Знаючи число ступенів свободи, можна заздалегідь вказати, якими факторами необхідно задатися для однозначного визначення рівноважних концентрацій компонентів системи;  $\kappa$  - число незалежних компонентів, що дорівнюють числу речовин, які складають систему, мінус число незалежних реакцій між ними;  $n$  - число зовнішніх факторів, що впливають на систему ( $T$ ,  $P$  і т.п.), зазвичай  $n = 2$ ;  $\phi$  - число фаз, які існують у стані рівноваги.

Парціальний - це індивідуальний тиск, яким володів би кожний, окремо взятий, газ, що знаходиться в суміші, якби він один займав той же об'єм, що займає уся суміш, при тій же температурі.

Загальний тиск газової суміші дорівнює сумі парціальних тисків, тобто сумі тисків газових компонентів (закон Дальтона).

*Парціальний тиск* будь-якого компонента газової суміші дорівнює мольній частці його в суміші, помноженій на загальний тиск суміші.

Пружність дисоціації сполук (карбонатів, оксидів, сульфідів) – це парціальний тиск газу ( $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $S_2$  – відповідно сполук:  $MeCO_3$ ,  $MeO$ ,  $MeS$ ) над сполуками під час рівноваги реакції їх дисоціації чи утворення.

Величина  $\square_{CO_2}$  - пружність дисоціації карбонату характеризує його міцність.

$$P_{CO_2} = f(T)$$

Величина  $P_{CO_2}$ ,  $P_{O_2}$ ,  $P_{S_2}$  характеризує міцність сполук (карбонати, оксиди, сульфіді): чим більша пружність дисоціації, тим менша їх міцність.

Більшість металургійних процесів відносяться до класу *топохімічних процесів*. Це просторово пов'язані процеси, пристосовані до топографії міжфазної поверхні в об'ємі твердого тіла. Схему розвитку топохімічної реакції показано на рисунку 3.1.

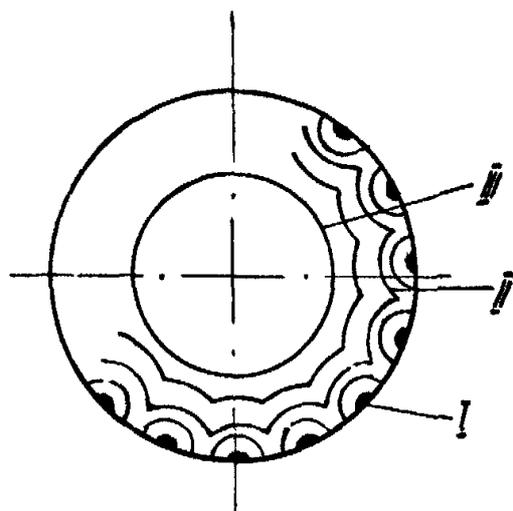


Рис. 3.1 – Схема розвитку топохімічної реакції

Процес починається на зовнішній поверхні куска з утворення зародишів нової фази. Це I – індукційний період. На поверхні контакту, що утворилася, між початковою ( $MeCO_3$ ) та тією, що утворилася ( $MeO$ ), фазами з різко збільшеною швидкістю починається зростання зародишів (показано півколами з радіусом, що весь час збільшується). Спочатку існують багато ізольованих один від одного фронтів реакцій. Їх поширення та поглиблення означає розвиток поверхні контакту двох кристалічних фаз, а отже, - і зростання швидкості реакції. Це II-автокаталітичний період. Зростання швидкості кристалохімічного перетворення можна побачити тільки до ізольованих один від одного фронтів реакції в єдиний – посереднений – фронт. Автокаталітичний період закінчується в момент злиття фронтів реакції (швидкість процесу набуває максимуму). В III періоді – фронтальному – швидкість реакції зменшується, тому що пересування фронту до центра куска супроводжується скороченням міжфазної поверхні.

Перебіг процесу може відбуватися в кінетичному або в дифузійному режимі.

Тип процесу визначається за найповільнішим ланцюгом, швидкість якого обмежує загальну швидкість процесу. На графіку (рис.3.2) показано вплив температури на константу швидкості реакції  $K_V$  та коефіцієнт дифузії  $D$ .

З підвищенням температури  $K_V$  та  $D$  зростають. При  $T < T_a$  повільнішим ланцюгом є швидкість кристалохімічного перетворення ( $K_V < D$ ), тому саме цей ланцюг (кінетичний) лімітує загальну швидкість процесу, який в даному випадку визначають як той, що протікає в кінетичному режимі.

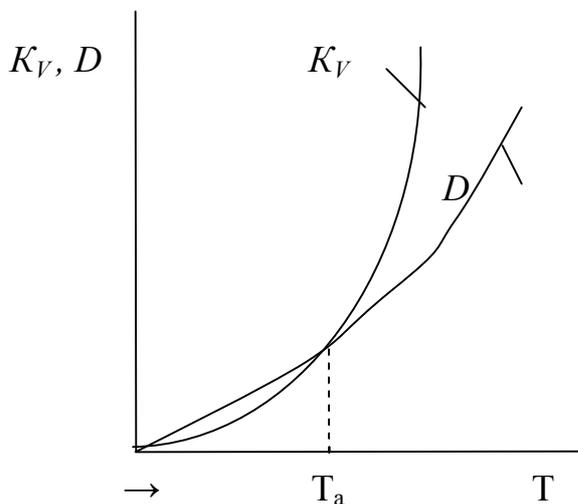


Рис. 3.2 – Залежність  $K_V$  та  $D$  від температури

При  $T > T_a$ , коли  $K_V > D$ , дифузія є повільнішим ланцюгом, внаслідок чого процес визначають як той, що протікає в дифузійному режимі.

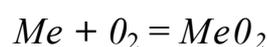
3.2 Термодинамічний потенціал, міра хімічного споріднення елементів.

Стійкість і міцність хімічних споруд

Здатність речовин вступати в хімічну взаємодію називають *хімічною спорідненістю*.

Зміну енергії Гіббса використовують для визначення міри хімічної спорідненості речовин. Константа рівноваги  $K_p$  характеризує ступінь протікання реакції в ту або іншу сторону. Оскільки  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  і  $\Delta G^0 = -R T \ln K_p$ , то  $-R T \ln K_p = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ , звідки  $R \ln K_p = \Delta S^0 - \Delta H^0/T$ . Звідси видно, що чим більше величина  $\Delta S^0$  і чим менше  $\Delta H^0/T$ , тим повніше йде реакція. З рівняння видно також, що чим вище температура, тим більше значення має величина  $\Delta S^0$  (ентропійний чинник) і менше  $\Delta H^0/T$  (ентальпійний чинник).

При виробництві сталі протікають процеси окислення заліза і його домішок (вуглецю, кремнію, марганцю) з утворенням відповідних оксидів ( $\text{CO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ). Здатність заліза і його домішок окислюватися, тобто хімічна спорідненість до кисню, часто виражають за допомогою тиску дисоціації оксидів. *Тиск диссоціації (пружність дисоціації)* в даному випадку є тиском кисню  $p_{\text{O}_2}$  за умови рівноваги системи кисень-оксид:

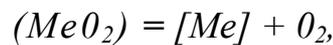


$$K_p = a_{MeO_2} / (a_{Me} \cdot p_{O_2}).$$

У разі чистого металу і оксиду  $a_{MeO_2} = 1$  і  $a_{Me} = 1$  тобто

$$K_p = 1/p_{O_2} \text{ і } \Delta G^0 = R T \ln p_{O_2}.$$

Таким чином, тиск дисоціації є мірою міцності оксиду: чим менше ця величина, тим міцніше оксид. Процеси окислення домішок в сталеплавильній ванні з використанням поняття тиску дисоціації їх оксидів досліджені акад. М.М. Карнауховим. Обчислений ним тиск дисоціації оксидів залежно від зміни температури при різних концентраціях того чи іншого компонента широко використовують в металургійній літературі. Якщо метали і їх оксиди знаходяться в розчині, а не у вільному стані, то тиск дисоціації залежить від активності розчинених речовин:



$$K_p = \frac{p_{O_2} a_{[Me]}}{a_{(MeO_2)}} \quad , \quad p_{O_2} = K_p \frac{a_{(MeO_2)}}{a_{[Me]}}$$

Якщо метал і його оксид знаходяться в стандартному стані, тобто активності їх можуть бути прийняті рівними одиниці, то  $p_{O_2} = K_p = p^0$ . Таким чином, в загальному випадку

$$p_{O_2} = a_O^0$$

тобто тиск дисоціації прямо пропорціональний активності даного оксиду в розчині і обернено пропорційно до активності розчиненого компонента.

Процеси отримання чавуну і сталі засновані на окислювально-відновних процесах і визначаються хімічною спорідненістю елементів до кисню, тобто пов'язані із знаходженням металів в ряду по спорідненості до кисню.

Цей ряд (рис.3.3) має велике значення для пояснення і оцінки поведінки металів і оксидів в різних металургійних процесах.

Наприклад, при отриманні чавуну ферум, що надходить в доменну піч у вигляді оксидів, відновлюється майже повністю (на 99,5-99,8%). Тому, якщо в доменній шихті присутні оксиди металів, які мають меншу спорідненість до

оксигену, ніж ферум, вони будуть відновлюватися і переходити в чавун практично без втрат. Так ведуть себе, зокрема, оксиди нікелю, міді, які є в деяких залізних рудах у вигляді домішок.

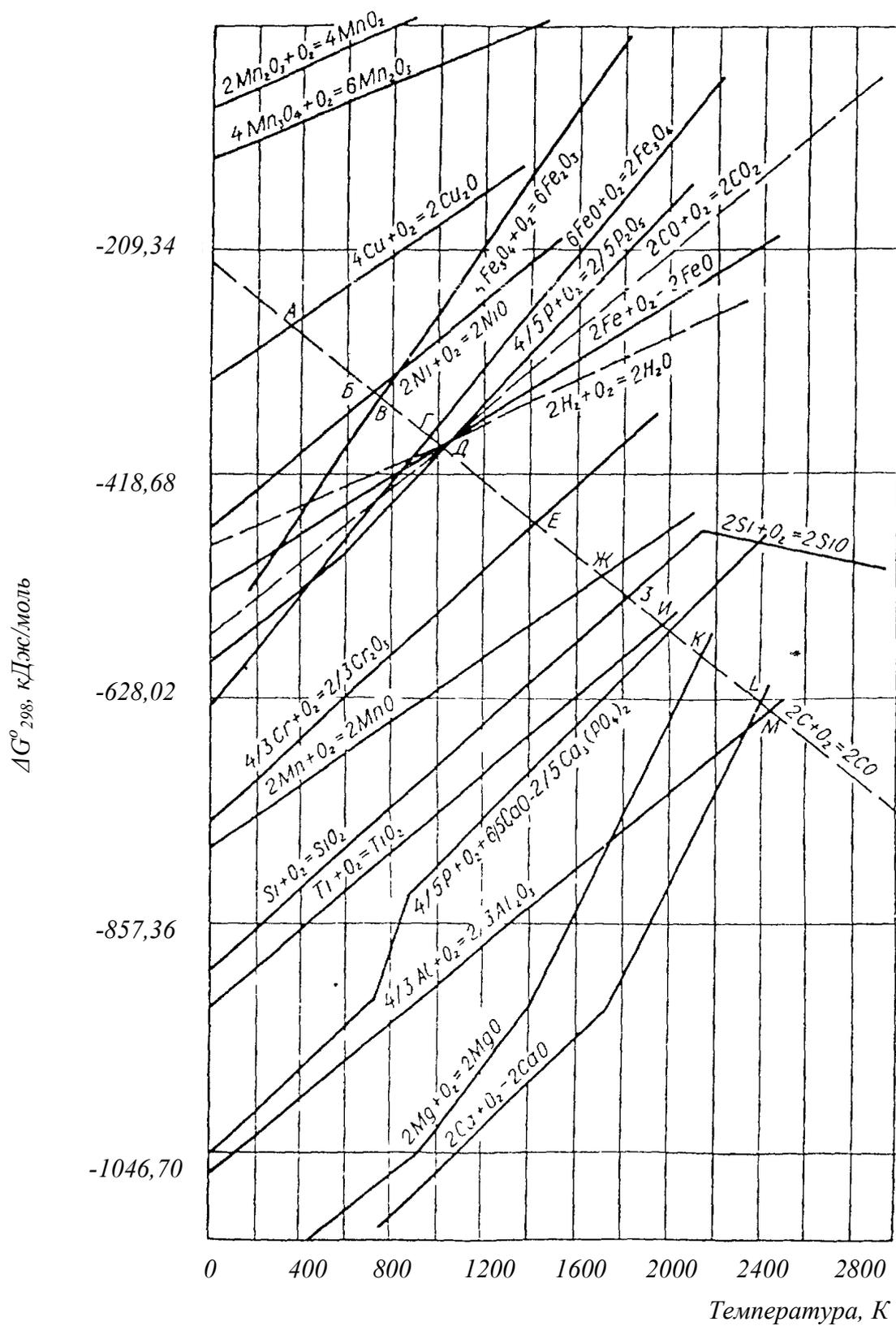
З іншого боку, метали, що мають більшу хімічну спорідненість до оксигену, ніж ферум, будуть відновлюватися частково, і ступінь відновлення буде зменшуватися зі збільшенням їх спорідненості до оксигену. У відповідності до цього ті метали, що знаходяться в ряду після феруму, відновлюються неповністю. Чим далі в ряду стоїть метал, тим менший ступінь переходу його у чавун і більші втрати зі шлаком. Значна кількість оксиду марганцю залишається в доменній печі невідновленою і переходить у шлак. Ще нижчою є повнота відновлення кремнію із  $SiO_2$ . Зовсім не відновлюються в доменній печі  $Ca$ ,  $Mg$  і  $Al$  та у вигляді оксидів переходять у шлак.

В сталеплавильному процесі навпаки, в першу чергу і в більшій мірі оксидуються метали (домішки), що входять до складу чавуну. Ферум, що міститься в чавуні, захищає метали від оксидації, якщо їх спорідненість до оксигену менша. Нікель, мідь, що відновлені повністю з руди в доменному процесі, не оксидуються в сталеплавильних процесах і переходять з чавуну у сталь. Елементи, які мають спорідненість до оксигену більшу за ферум, в оксидаційній плавці відіграють, по відношенню до феруму, захисну роль. Поки у металевій фазі присутні в достатніх концентраціях марганець, кремній, в ході плавки будуть оксидуватися вони, а не ферум.

Виходячи з графіку залежності міцності оксидів від температури можна теоретично оцінити поведінку їх у різних плавках.

Повнота оксидації домішок в сталеплавильних процесах знаходиться у відповідності до знаходження металів в ряді їх спорідненості до оксигену.

Термодинамічні співвідношення, відтворені графіком (див.рис.3.3), можуть бути основою для висновків про поведінку елементів в металургійних процесах. Реальні умови цих процесів із всім різноманіттям задіяних в них факторів будуть розглянуті окремо.



**Рис.3.3.** Зміна хімічної спорідненості елементів до кисню в залежності від температури

**Питання з теми**  
**для самостійного вивчення та осмислення**

1. Дайте визначення рівноваги стану хімічної реакції.
2. Що таке парціальний тиск і за якою формулою він визначається?
3. Що таке закон Гесса?
4. В який бік зміщується рівновага ендотермічної (екзотермічної) реакції з підвищенням (зниженням) температури?
5. Що таке хімічна спорідненість елементів до кисню (вуглекислого газу, сірки)?
6. Що таке пружність дисоціації сполук (оксидів, карбонатів, сульфідів)?
7. Дайте характеристику топонімічним процесам.

## Тема 5, 6С ПРОЦЕСИ ДИСОЦІАЦІЇ І УТВОРЕННЯ КАРБОНАТІВ, ОКСИДІВ І СУЛЬФІДІВ

### Питання до вивчення:

5.1 Термодинамічні закономірності процесу дисоціації.

5.2 Особливості дисоціації оксидів

#### 5.1 Термодинамічні 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.

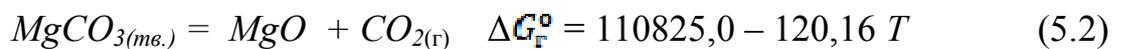
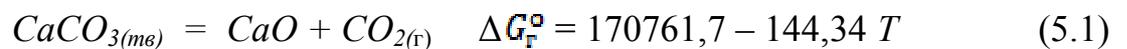
Як було встановлено при загальному фізико-хімічному аналізі процесів дисоціації-утворення сполук, різні чинники – домішки, пористість, ступінь дисперсності кристалів – впливають на міцність сполук і це слід враховувати при аналізі процесу випалу карбонатів.

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. Магnezія, 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:

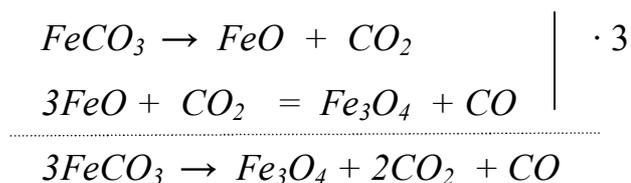


$$\Delta G_T^\circ = 122615 - 120 T$$



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

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 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  $CO_2$ :  $MeO + CO_2 \rightarrow MeCO_3$ . При нагріванні іде

зворотній процес дисоціації  $MeCO_3 \rightarrow MeO + CO_2$ . Єдиною газоподібною речовиною тут є  $CO_2$ .

Система  $MeO - CO_2 - MeCO_3$  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 один степінь 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  $P_{CO_2} = f(T)$  для карбонатів ( $CaCO_3$  – вапняк,  $MgCO_3$  – магнезит,  $FeCO_3$  – сидерит,  $MnCO_3$  – родохрозит) представлені на рисунку 5.1 (4,3,2,1 – відповідно).

Поведінку карбонатів в доменній печі можна охарактеризувати, спираючись на рис.5.1, на якому окрім кривих 1, 2, 3 та 4 нанесені ще прямі I і II, що зображують зміну парціального тиску двооксида 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 розкладу 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

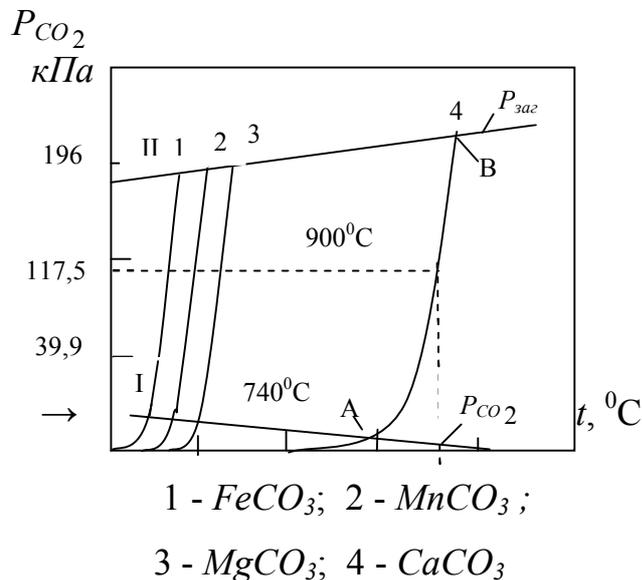
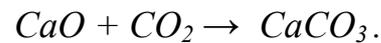


Рисунок 5.1 - Залежність пружності дисоціації карбонатів від температури

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  $t_k = 150-350^\circ C$ ,  $P_k = 294$   $кПа$  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  $600^\circ C$ .

При  $1100^\circ C$  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 ( $P_{заг.CO_2}$ ) від колошника до низу шахти. Лінія II перетинає криву 4 в точці B. Як видно з рис.5.1, при температурі нижче  $960^\circ C$  тиск газів в печі більший за пружність дисоціації і, відповідно, процес розкладання  $CaCO_3$  буде тормозитися. В зоні

температур вище т.В, коли буде  $P_{CO_2} > P_{заг.CO_2}$  буде інтенсивно розкладатися вапняк. Місце перетину кривої 4 і II називається точкою «хімічного кипіння».

Карбонати магнію, марганцю, заліза (відповідно на рис.5.1, криві 3,2,1), які є менш тривкі, розкладаються при нижчих температурах.  $T_{хім.кит. CaCO_3}$  на повітрі –  $910-925^{\circ}C$ ;  $MgCO_3$  –  $510-650^{\circ}C$ ;  $MnCO_3$  –  $450-530^{\circ}C$  і  $FeCO_3$  –  $360-490^{\circ}C$ . В металургійній промисловості використовується також доломітизований вапняк, який вміщує  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ . Розкладання  $CaMg(CO_3)_2$  проходить в дві стадії: при  $730-740^{\circ}C$  і  $900-910^{\circ}C$  відповідно  $MgCO_3$  та  $CaCO_3$ .

Вважають, що від 66 до 75%  $CO_2$ , який виділяється при розкладенні вапняку, взаємодіє з твердим вуглецем в доменному процесі. Решта вуглекислоти переходить в газ без розкладання.

Розкладання карбонатів викликає помітне підвищення витрати коксу на одиницю чавуну. Це спричиняється наступними причинами:

1. Негативним тепловим ефектом реакцій (1, 2, 3, 4).
2. Витратою вуглецю за реакцією  $C + CO_2 = 2CO$ .
3. Зниженням поновлюючої здібності доменного газу при переході в нього нерозкладеної вуглекислоти.

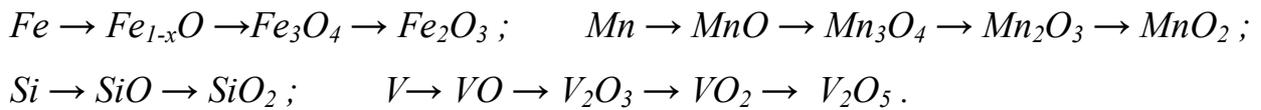
Таким чином, використання вапняку в доменній печі викликає шкідливі наслідки для доменного процесу. Цю проблему вирішено винесенням процесу розкладання на агломераційну машину. В аглопроцесі тепло на розкладання вапняку забезпечується тим, що виникає надлишок тепла і при цьому спалюється низькосортне паливо (коксик, антрацитовий штиб і т.і.).

За розрахунками професора О.Н.Рамма виведення з доменної шихти 1 кг вапняку дозволяє зекономити в печі до 0,35-0,4 кг коксу. На практиці ця величина нижча.

## 5.2 Особливості дисоціації оксидів

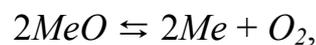
Особливість дисоціації оксидів, що відрізняє їх від розглянутих процесів дисоціації полягає в існуванні для багатьох елементів кількох оксидів різного

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



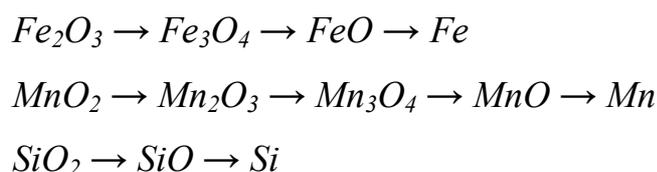
де  $Me$  і  $MeO$  – будь-який двовалентний метал і його нижчий оксид. Застосовані методи дослідження і отримані висновки та рівняння для дисоціації карбонатів повністю пристосовуються до реакцій дисоціації оксидів металів.

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  $P_{рівнов.O_2} = p_{факт.O_2}$  устанавлюється рівновага.

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

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

Дисоціація оксидів багатьох металів відбувається східчато, 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 непрямого відновлення наведені у наступній таблиці

№ №	Реакції	$\lg K = A/T + B$		K при 1000 K
		A	B	
1.	$Cu_2O + CO = 2 Cu + CO_2$	+ 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	$2,1 \cdot 10^{-10}$

### Питання з теми

#### для самостійного вивчення та осмислення

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.

## Тема 7 ОСНОВИ ТЕОРІЇ ВІДНОВЛЕННЯ

### Питання до вивчення:

- 7.1 Загальна характеристика процесів відновлення
- 7.2 Відновлення оксидів феруму оксидом вуглецю та воднем
- 7.3 Вплив різних факторів на швидкість відновлення залізородних матеріалів.
- 7.4 Відновлення марганцю, кремнію, фосфору та інших елементів.

### 7.1 Загальна характеристика процесів відновлення

Відновленням, в технічному сенсі цього слова, називають процес перетворення оксиду в елемент або нижчий оксид шляхом відбирання кисню з допомогою іншої речовини – відновника.

Цей процес відбувається з допомогою будь-якої речовини, що виконує функції відновника. Одержання металів у звичайних агрегатах за рахунок термічної дисоціації більшості оксидів практично неможливе, тому що для цього необхідні дуже високі температури, які можна отримати у плазмових агрегатах. Але за таких умов метали переходять у парову фазу, що ускладнює їх роз'єднання з киснем. Використання відновників для віднімання від оксидів кисню дозволяє знизити необхідну температуру процесу до допустимого рівня.

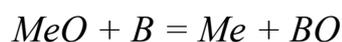
Відновником оксиду  $MeO$  може бути деяка речовина  $B$ , яка має більше хімічне споріднення до оксигену, ніж метал  $Me$ . Як відомо, мірою споріднення до оксигену є змінювання вільної енергії в реакції утворення оксиду з елементів. Тому при виборі відновника необхідно порівняти  $\Delta G_{298}^{\circ}$  для реакцій



та



Речовина  $B$  буде відновником по відношенню до  $Me$ , якщо  $\Delta G_6^{\circ} < \Delta G_2^{\circ}$  (порівняння стандартних змін енергії Гіббса справедливе лише у разі відсутності розчинів). Тоді для реакції



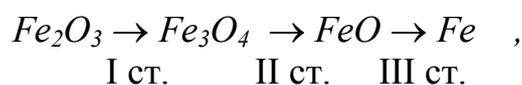
$$\Delta G^{\circ} = \frac{1}{2}(\Delta G_6^{\circ} - \Delta G_2^{\circ}) < 0$$

Чим менша («негативніша») величина  $\Delta G_2^{\circ}$ , тим важче відновити оксид  $MeO$ . У разі зменшення  $\Delta G_6^{\circ}$  зростає відновна здатність речовини  $B$ .

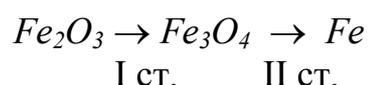
У металургійній промисловості за відновник широко використовуються гази ( $H_2$ ,  $CO$ , вуглеводи та їхні суміші) і твердий вуглець. Крім того, у феросплавному виробництві здійснюється відновлення одних металів (елементів) з допомогою інших, що мають більше споріднення до кисню. Такий процес називають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

Відновниками у металотермії є алюміній і кремній. Процес називають відповідно алюмо- та силікотермією. Алюміній має надто високу відновну здатність. Успішне протікання процесу без зовнішнього підігрівання можливе, якщо у ході реакцій, що розвиваються, виділяється не менше як  $2300 \text{ Дж}$  на  $1 \text{ г}$  шихти. У разі меншої теплопродуктивності шихти відновлення ведуть в електропечі, підводячи необхідну теплоту ззовні.

Відновлення заліза є основною метою доменної плавки, тому що в звичайному переробному чавуні міститься  $93-95\% Fe$ . В доменній печі ферум може відновлюватися з трьох оксидів:  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  та  $FeO$ , які містять відповідно  $30,06$ ;  $27,64$  та  $22,28\%$  кисню. При температурах вище  $843 \text{ K}$  ( $570^{\circ}C$ ) відновлення відбувається за схемою:



а при температурах нижче  $570^{\circ}C$  відновлення йде в дві стадії:



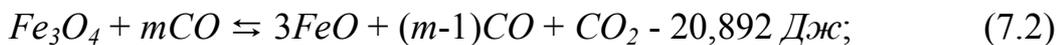
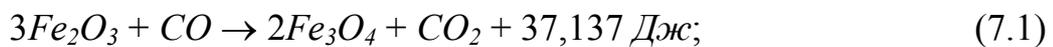
Вказані схеми дещо спрощені, тому що не враховують утворення деяких твердих розчинів.

Основна частина феруму відновлюється з оксидів, що знаходяться в твердому стані. Деяка частина оксидів, що не встигли відновитися до початку шлакоутворення та плавлення шлаку, переходить в рідкий шлак, відкіля відновити залізо важче, ніж із вільних оксидів.

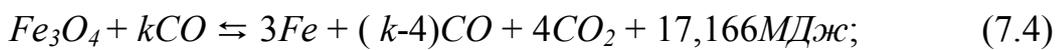
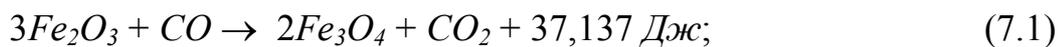
## 7.2 Відновлення оксидів феруму оксидом вуглецю та воднем

Відновлення оксидом вуглецю ( $CO$ ) та воднем ( $H_2$ ) з утворенням  $CO_2$  та  $H_2O$  прийнято називати непрямим або непрямим відновленням, а відновлення вуглецем з утворенням  $CO$  - прямим.

При температурах вище  $570^{\circ}C$  :



При температурі нижче  $570^{\circ}C$ :



Реакції (7.2), (7.3) і (7.4) - зворотні.

Наявність надлишку  $CO$  забезпечує протікання процесу тільки у напрямку відновлення. При цьому в газоподібних продуктах реакції поряд з  $CO_2$  залишається деяка кількість  $CO$ , що не прореагував. У рівнянні (7.1) коефіцієнт при  $CO$  відсутній, що вказує на необоротність реакції відновлення  $Fe_2O_3$ , тобто відсутня можливість окислення  $Fe_3O_4$  за рахунок  $CO_2$ .

$Fe_2O_3$  не є міцним оксидом та може перетворюватися на  $Fe_3O_4$  з виділенням  $O_2$ , навіть без участі відновника (термодинамічна дисоціація).

$$T_{\text{терм.дис.}} = 1455^{\circ}C \quad (P_{O_2} = 100 \text{ кПа (1,0 атм)}).$$

$Fe_3O_4$  та, особливо,  $FeO$  є стійкішими. Їх термодинамічна дисоціація в умовах доменної плавки неможлива, а відновлення може відбуватися тільки за умови деякої наявності  $CO$ .

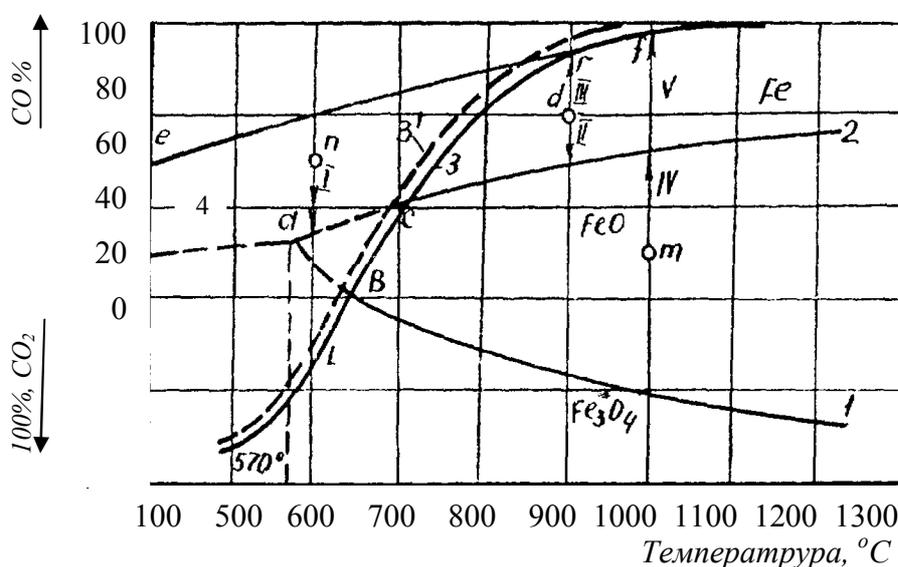
Для кожного оксиду при даній температурі існує таке співвідношення відновника  $CO$  та його оксиду  $CO_2$  в газовій фазі, при якому вона є

нейтральною у відношенні до оксиду феруму та продукту його відновлення, а окислювально-відновна реакція знаходиться у рухомій рівновазі.

Оскільки об'єм газоподібних продуктів реакції дорівнює об'єму газу, що вступає в реакцію, склад рівноважної газової фази не залежить від тиску та змінюється тільки зі зміною температури.

Рівновага реакцій відновлення оксидів феруму добре вивчена як теоретично, так і експериментально.

На рис.7.1 наведено діаграму рівноважних складів газової фази з оксидами феруму, ферумом та вуглецем за різних температур.



- 1 - рівновага по реакції (7.2); 2 - рівновага по реакції (7.3);  
3 - рівновага по реакції (7.5)

Рисунок 7. 1 – Рівновага газових сумішей  $CO$ ,  $CO_2$  з оксидами феруму, ферумом та вуглецем

Оскільки газ складається з  $CO$  і  $CO_2$ , то в кожній точці ординати сума ( $CO_2 + CO$ ) дорівнює 100%.

Рівноважний склад газової фази реакції (7.1), що необоротно протікає при незначному вмістові  $CO$ , практично відповідає 100%  $CO_2$  в газі при будь-якій температурі. Тому лінія рівноваги цієї реакції якби співпадає з віссю абсцис. Рівноважний склад газової фази реакції (7.4) зі зміною температури

змінюється по кривій 4. Рівноважні склади газової фази реакцій (7.2) і (7.3) – відповідно по кривим 1 і 2. Причому крива 1 іде зліва вниз, а крива 2 – зліва вверху. Це пояснюється ендотермічністю реакції (7.2) і екзотермічністю реакції (7.3).

Рівноважні криві ділять діаграму на три області стійких станів:  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$ ,  $Fe$ . При температурі нижче  $570^{\circ}C$  область стійкого стану  $FeO$  зникає, відбувається відновлення  $Fe$  безпосередньо з  $Fe_3O_4$ . Будь-яка точка поза кривих 1,2,4 характеризує нейтральний склад газової суміші при даній температурі у відношенні до тієї речовини (оксиду чи феруму), яка буде стійкою в області розташування точки. Для інших речовин склад газу нерівноважний, тому реакції протікають в бік утворення тієї речовини, яка визначає назву даної області.

Наприклад, якщо помістити  $Fe$ ,  $FeO$  і  $Fe_3O_4$  в точку  $m$ , яка відповідає  $50\% CO$  і  $50\% CO_2$ , при  $t = 1000^{\circ}C$ , то стійким буде тільки  $FeO$ . Даний склад газу буде окислювати  $Fe$  до  $FeO$ , оскільки співвідношення  $CO/CO_2 = 50/50$  менше рівноважного  $72/28$  (точка кривої 2 при  $t = 1000^{\circ}C$ ).

Ліворуч точки  $a$  відбувається відновлення  $Fe_3O_4$ , минаючи  $FeO$ , прямо до  $Fe$  за реакцією



Користуючись діаграмою, можна визначити значення коефіцієнтів  $m$ ,  $n$  і  $k$  в реакціях (7.2, 7.3 і 7.4).

З підвищенням температури значення коефіцієнту  $n$  зростає, а  $m$  - зменшується відповідно до принципу Ле-Шательє.

В доменній печі відновлювальні процеси не досягають рівноважних станів. Це обумовлюється недовгим перебуванням газів у печі та протіканням при низьких температурах оборотної реакції розпаду оксиду вуглецю:



Даний процес іде зі зміною об'єму, тому рівноважний склад газу залежить від загального тиску системи ( $P_{\text{заг.}} = P_{\text{CO}} + P_{\text{O}_2}$ ).

Крива 3 побудована для окремого випадку  $P_{\text{заг.}} = 100 \text{ кПа}$  (1 атм) - є ізобарою. За умов меншого загального тиску рівноважна крива зрушена вгору (крива 3'). Ізобара 3 поділяє все поле діаграми (див.рис.5.1) на дві області.

В області ліворуч при будь-яких температурах рівновага по реакції (3) дає склад газової фази із вмістом  $\text{CO}_2$  набагато більше, ніж для реакцій (1) і (2), відновлення  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\text{FeO}$  і  $\text{FeO}$  в  $\text{Fe}$ . Це означає, що при успішному своєму розвитку реакція  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  не тільки перешкоджає процесам відновлення, але може навіть обумовити окислення  $\text{Fe}$  і  $\text{FeO}$ .

Наприклад, виберемо на рис.7.1 точку  $n$  ( $t = 600^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO} = 70\%$  і  $\text{CO}_2 = 30\%$ ), розташовану ліворуч ізобари 3 в області стійкого стану  $\text{Fe}$ . Якщо не брати до уваги реакцію Белла-Будуара, маючи її за кінетично затриману, то повинні протікати процеси відновлення  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{FeO}$  до  $\text{Fe}$ .

Положення зміниться, якщо реакція (3) йтиме з достатньою швидкістю. Склад газової фази буде визначатися ізобарою 3 і буде складатися з 25%  $\text{CO}$  і 75%  $\text{CO}_2$  (т.  $\ell$ ). Ця точка знаходиться вже в області стійкого стану  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , тобто в цих умовах  $\text{FeO}$  і  $\text{Fe}$  повинні окислюватися до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

В діаграмі ліворуч рівновага реакцій відновлення  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{FeO}$  є (метастабільним) нестійким. В дійсності час перебування газів в зонах доменної печі, де може протікати розпад  $\text{CO}$ , є незначним, а сама реакція має малу швидкість. Тому фактичний склад колошникового газу (10-14%  $\text{CO}_2$  і 30-26%  $\text{CO}$ ) при  $t = 300^\circ\text{C}$  різко відрізняється від рівноважного.

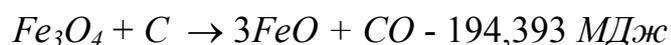
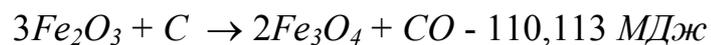
Якщо перерахувати фактичний склад колошникового газу (25% $\text{CO}$ +15%  $\text{CO}_2$ ) на 100%, то в точці  $e$  буде 62%  $\text{CO}$  і 38%  $\text{CO}_2$ , в горні концентрація  $\text{CO}_2$  становитиме 0% (див.рис.7.1, крива  $ef$ ).

Внаслідок того, що реальний газ верхньої частини доменної печі містить більше  $\text{CO}$  та менше  $\text{CO}_2$ , то фактично реакція  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$  не справляє різкого негативного впливу на відновлення оксиду феруму.

В області, розташованій на діаграмі праворуч (див.рис.7.1), при температурі вище  $1000^{\circ}\text{C}$  відбувається газифікація твердого вуглецю  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ , що сприяє процесам відновлювання. Наприклад, в точці  $m$   $\text{FeO}$  відновлюватися не може, але реакція  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$  підвищує співвідношення  $\text{CO}:\text{CO}_2$  в газіві по стрілці IV і V до рівноваги (т.ф). Це вже область стійкого стану  $\text{Fe}$ , і тому  $\text{FeO}$  буде відновлюватися до  $\text{Fe}$ . Відновлення проходить за схемою:

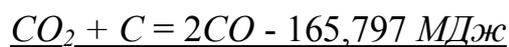


Рівняння (7.7) зображує процес так званого прямого відновлення, котрий правильніше називати відновленням за рахунок вуглецю. Пряме відновлення можливе і для інших оксидів:



Але приведені рівняння відображують лише початковий стан системи та кінцевий результат процесу – відновлення – проходить з витратою вуглецю, утворенням  $\text{CO}$  та поглинанням великої кількості тепла, та не відображують механізму процесу.

Через малу поверхню контакту твердих оксидів та вуглецю безпосередня їх взаємодія не може отримувати помітного розвитку. Фактично відновлювання проходить у 2 стадії:

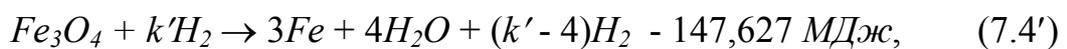
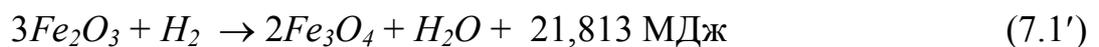


Оксид вуглецю, проникаючи в пори рудних матеріалів, віднімає кисень від оксидів феруму, передаючи його вуглецеві, та переходить в газову фазу. В

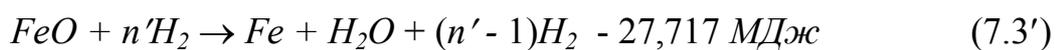
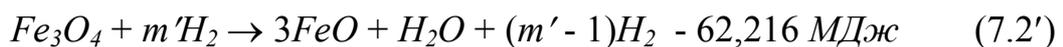
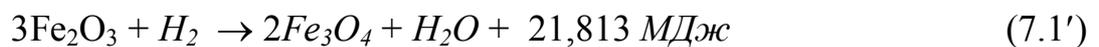
результаті реакції витрачається тільки вуглець. При низьких температурах відновлювання за рахунок вуглецю розвинуте слабо.

Швидкість реакції зростає з підвищенням температури, а при температурі вище  $950-1000^{\circ}\text{C}$  вона стає настільки високою, що практично повністю  $\text{CO}_2$  зникає з утворенням  $\text{CO}$ . При таких температурах розвивається відновлювання вуглецем, але за участю газової фази, тобто прямим шляхом.

Відновлення оксидів феруму воднем протікає при температурі нижче  $570^{\circ}\text{C}$  у дві стадії:



а при температурі вище  $570^{\circ}\text{C}$  – у три стадії:



Порівняння їх з реакціями (7.1', 7.2', 7.4') показує, що реакції відновлення оксидом вуглецю і воднем ідентичні. Різниця полягає тільки в чисельних значеннях коефіцієнтів  $n$  та  $n'$ ;  $m$  і  $m'$ , а також в тому, що відновлення  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{FeO}$  воднем є ендотермічним процесом, тоді як відновлення  $\text{FeO}$  за рахунок  $\text{CO}$  (реакція 7.2) відбувається з виділенням теплоти.

Рисунок 5.2 зображує рівноважні газові суміші  $\text{H}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$  з оксидами феруму. Діаграму побудовано за тим же принципом, що й рис.7.1. Різниця лише в тому, що обидві рівноважні криві 1' і 2' є низхідними, що пояснюється ендотермічністю обох реакцій.

Значення поновлюючої здатності  $\text{CO}$  та  $\text{H}_2$ , для порівняння, поєднані на одній діаграмі (див.рис.7.2) рівноважного складу обох газових фаз при взаємодії з  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  і  $\text{Fe}$ .

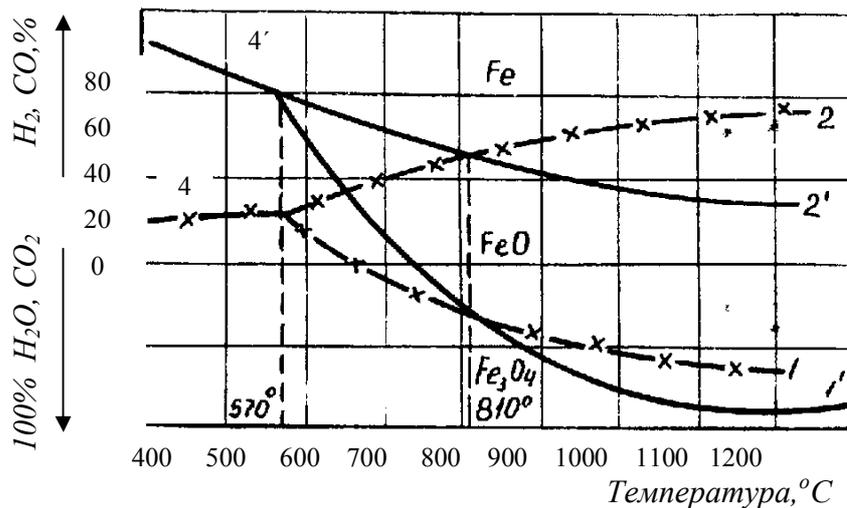
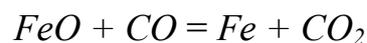
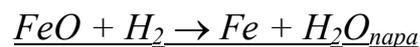
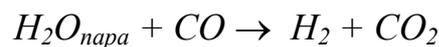


Рисунок 7.2 – Рівноважні газові суміші  $CO$ ,  $CO_2$  і  $H_2$ ,  $H_2O$  з оксидами феруму та ферумом

Рисунок 7.2 показує, що точка перетину рівноважних кривих 1 і 1', 2 і 2' відповідає температурі  $810^{\circ}C$ . При температурі нижче  $810^{\circ}C$  для відновлення  $Fe_3O_4$  і  $FeO$  співвідношення  $H_2/H_2O_{газ}$  повинно бути більшим у порівнянні з  $CO/CO_2$ , що говорить про сильнішу відновлювальну властивість  $CO$ , при  $t$  вище  $810^{\circ}C$  – навпаки. При температурі нижче  $810^{\circ}C$   $CO$ , який має більшу спорідненість до  $O_2$ , розкладає  $H_2O_{пара(газ)}$  (реакція водяного газу):



Таким чином, водень в доменній печі, враховуючи залишок його в доменному газі, виконує значно більшу відновлювальну функцію, ніж це слід було б вважати.

### 7.3 Вплив різних факторів на швидкість відновлення залізорудних матеріалів

Швидкість відновлювання руд ( $V_{вдн}$ ) залежить від:

а) розміру та пористості руд.

Більш пористі руди та агломерат не надто різко погіршують свою відновлюваність (кількість  $O_2$ , що віддана відновнику на одиницю часу) зі збільшенням розміру кусків, у порівнянні із тугими рудами.

Відновлюваність визначається величиною сумарної реакційної поверхні, тобто сумою зовнішньої поверхні шматка та поверхні пор, відкритих для доступу газу.

б) вплив мінералогічного складу руди на відновлюваність.

Руди різних мінералогічних типів через погіршення відновлюваності розташовуються в наступній послідовності: сидерити, бурі залізняки, червоні залізняки, мартити, магнітні залізняки, титаномагнетити, шлаки переробних виробництв (зварювальні, конвертерні). Таке розташування руд в значній мірі визначається їх пористістю.

в) вплив концентрації  $H_2$  та  $CO$  у суміші з  $N_2$ .

Використання газу із зниженою концентрацією  $N_2$  скорочує час для досягнення визначеного ступеня відновлення в 1,2-1,4 рази та зменшує ступінь прямого відновлення на 4-12%.

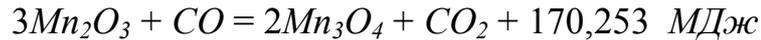
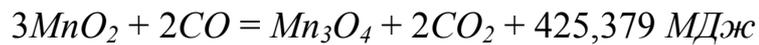
г) вплив температури та швидкості газу.

Кількість відновлюваної в одиницю часу речовини ( $M$ ) визначається не тільки швидкістю кристалохімічного перетворення, але й швидкістю підведення до фронту реакції відновника ( $B$ ) та відведення продуктів відновлення ( $BO$ ), тобто швидкістю дифузії.

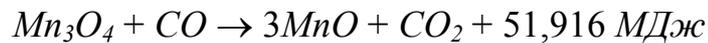
#### 7.4 Відновлення марганцю, кремнію, фосфору та інших елементів у доменній печі

*Відновлення марганцю.* В шихтових матеріалах доменної плавки марганець знаходиться у вигляді оксидів  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $MnO$ , що входять до складу мінералів піролюзиту, гаусманиту, брауниту, псиломелану, родохрозиту.

Вищі оксиди відновлюються легко у верхніх горизонтах печі:



Внаслідок виділення великої кількості тепла у верхніх горизонтах зменшується термін служби металевих конструкцій та вогнетривкої кладки. Необхідно вищі оксиди марганцю переводити в нижчі в процесі агломерації.

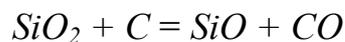


Фактори, що впливають на відновлення марганцю:

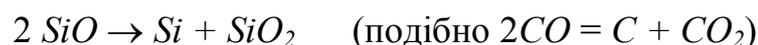
1. Підвищення температури в нижній зоні печі (збільшення витрати коксу, підвищення температури дуття, збагачення дуття киснем) підвищує ступінь відновлення марганцю.
2. Підвищення основності шлаку зменшує кількість закису марганцю, що пов'язана в сілікат ( $MnO \cdot SiO_2 + CaO \rightarrow CaO \cdot SiO_2 + MnO$ ), полегшуючи відновлення  $Mn$  з вільного закису. Але підвищення основності шлаку можливе тільки до визначених меж, вище яких може різко збільшитися в'язкість шлакового розплаву.
3. Зменшення виходу шлаку скорочує втрати марганцю з ним.

*Відновлення кремнію.* Кремнезем є міцнішим оксидом, ніж оксид марганцю, і відновлюється тільки твердим вуглецем в нижній частині печі за високих температур.

Відновлювання проходить ступенями:



при температурі нижче  $1500^{\circ}C$  монооксид нестійкий:



В умовах доменної печі відновлення кремнію вуглецем починається при  $1500^{\circ}C$ ; утворення силіцидів  $Fe_3Si$ ,  $FeSi$ ,  $FeSi_2$  полегшує процес відновлення, тому що кремній розчиняється в залізі.

Температура початку відновлення знижується до  $1050^{\circ}C$ , але через

недостатність контакту між твердими речовинами процес помітно розвиватися не може. Тому відновлення  $Si$  в доменній печі відбувається

головним чином з рідкого шлаку, в якому  $SiO_2$  пов'язаний з  $CaO$ ,  $MnO$  та іншими оксидами, що утруднює відновлення.

Степінь відновлення кремнію у чавуні визначається наступними основними чинниками:

1. Температурою та запасом тепла в нижніх частинах печі, де відбувається відновлення кремнію. Зі збільшенням витрати коксу, підвищенні нагріву дуття, збагаченні дуття киснем підвищується температура в горні й заплечиках, збільшується степінь відновлення кремнію в чавуні.

2. Кількістю вільного кремнезему в шлаку, збільшення якого полегшує відновлення кремнію. Тому для підвищення відновлення кремнію у чавун необхідно знижувати основність шлаку, і тим більше, чим більше кремнію необхідно мати у чавуні.

3. Кількістю шлаку на одиницю чавуну, побільшення якого сприяє відновленню кремнію в чавуні.

При виплавці переробних і ливарних чавунів, що містять 1-4%  $Si$ , залежно від теплового стану горну відновлюється 3-30%  $Si$ , решта у вигляді  $SiO_2$  залишається у шлаку. Для отримання чавуну з великим вмістом кремнію необхідно збільшити кількість тепла в горні, тобто підвищувати нагрівання дуття і збільшувати витрату коксу. Так, під час виплавки чавуну із вмістом 1,4-1,9%  $Si$  та низьким вмістом  $SiO_2$  у шлаках (~8%) з високоглиноземистих шихт, коли підтримується високий нагрів горну для отримання шлаку прийнятної текучості, степінь відновлення кремнію досягає 50%.

При виплавці феросиліцію, створюючи спеціальні умови (витрата коксу збільшується до 1,3-1,4  $t$  на 1  $t$  сплаву, нагрів дуття підвищується до 1000°C та вище, відношення  $CaO:SiO_2$  в шлаку знижується до 0,7-1,0, вміст кисню у дутті підвищується до 27-30%), степінь відновлення кремнію у чавун вдається

підвищити лише до 35-50%. Близько 15%  $Si$  звітряється із газом внаслідок утворення легко випарюваного  $SiO$ , решта у вигляді  $SiO_2$  губиться у шлаку. Тому отримати феросиліцій, який містить більше 12-15%  $Si$ , в доменній печі не вдається.

*Відновлення хрому.* З існуючих оксидів хрому  $CrO_3$ ,  $CrO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Cr_3O_4$  і  $CrO$  найстійкішими при високих температурах є  $Cr_2O_3$  і  $CrO$ . У доменних печах, з яких починається відновлення хрому вуглецем коксу, він присутній переважно у вигляді  $CrO$ . При контакті з металевим залізом відновлення хрому прискорюється. Під час доменної плавки в чавун переходить 92-98% хрому, що потрапляє в піч. При високому вмісті хрому в доменній шихті можна одержати чавун, придатний для виплавки в кисневому конвертері корозійностійкої сталі.

*Ванадій* є відносно важко відновлюваний елемент. В умовах доменної печі відновлення оксидів ванадію газоподібними відновниками, наприклад  $CO$ , можливе лише при великому значенні співвідношення  $CO/CO_2$  у газі та температурах, що спостерігаються в горні доменної печі. У цих умовах ванадій може відновлюватися майже виключно вуглецем. При виплавці ливарних і переробних чавунів відновлюється і переходить в чавун на 70-85%.

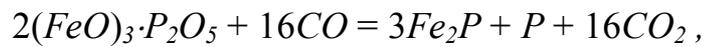
*Відновлення нікелю.* Нікель відновлюється в доменній печі на 100%. При температурі близько  $230^{\circ}C$  відновлення  $NiO$  відбувається за рахунок  $H_2$ ; при температурі  $345^{\circ}C$  – за рахунок  $CO$ ; весь процес закінчується при температурі  $900^{\circ}C$ .

*Мідь* утворює нетривкі оксиди -  $CuO$  і  $Cu_2O$ , які необхідно відновлювати воднем ( $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O + 80,847 \text{ МДж}$ ) та оксидом вуглецю ( $CuO + CO \rightarrow Cu + CO_2 + 122,171 \text{ МДж}$ ) при температурах 80- $100^{\circ}C$ . Тому мідь повністю переходить у чавун.  $T_{пл} = 1083^{\circ}C$ ,  $T_{кит} = 2540^{\circ}C$ ,  $\rho = 8,96 \text{ г/см}^3$ .

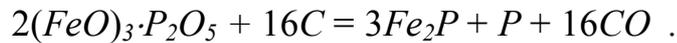
*Відновлення фосфору.* Фосфор в шихтових матеріалах знаходиться у вигляді п'ятиоксиду, що поєднаний із вапном, зрідка із оксидом феруму –

$(CaO)_3 \cdot P_2O_5$  та  $(FeO)_3 \cdot P_2O_5$ . Відновлення фосфору в печі відбувається з цих солей, рідше з вільної  $P_2O_5$ .

При температурі нижче  $950-1000^{\circ}C$ :



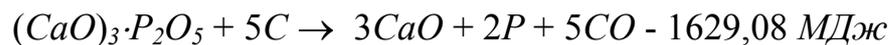
при температурі вище  $950-1000^{\circ}C$ :



Фосфор та фосфид феруму ( $Fe_2P$ ), що утворюються, розчиняються у металі. При цьому температура початку відновлювання знижується.

При виплавці переробних чавунів практично весь фосфор, що знаходиться в шихті, відновлюється та переходить у чавун.

З  $(CaO)_3 \cdot P_2O_5$  відновлювання починається при  $1000-1100^{\circ}C$ ; відновником можуть бути  $CO$ ,  $H_2$  та  $C$ .



Процес прискорюється у присутності кремнезему



З вільної  $P_2O_5$  відновлення  $P$  проходить іще легше.

*Миш'як* в умовах доменної печі легко відновлюється воднем та оксидом вуглецю і повністю переходить у чавун.  $T_{пл} = 612^{\circ}C$ .

*Свинець* - легко відновлюється. Тільки невелика частина свинцю звітряється з газами, а той, що залишився після відновлення і розплавлення, швидко стікає в горн та розташовується на лещаді під шаром чавуну, не змішуючись з ним. Питома вага  $\rho_{Pb} = 11,34 \text{ г/см}^3$ . Свинець, якщо його перегріти понад температури плавлення ( $t_{пл} = 327,4^{\circ}C$ ), має високу рухомість, проникає в пори та шви вогнетривкої кладки лещаді та руйнує її.

**Питання з теми**  
**для самостійного вивчення та осмислення**

1. Поясніть суть процесу відновлення і умови його здійснення..
2. Поясніть, як за допомогою співвідношення між величинами  $\Delta G_{298}^{\circ}$  реакцій утворення оксидів можна передбачити перебіг процесу відновлення.
3. В чому полягає суть металотермічного відновлення, види металотермії, галузь їх застосування?
4. Проведіть термодинамічний аналіз відновлення оксидів феруму оксидом вуглецю (CO); воднем (H<sub>2</sub>).
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<sub>2</sub>. Зробіть висновки щодо відновної здібності цих газів.
8. Поясніть суть прямого відновлення, можливості і умови його протікання.
9. Розгляньте вплив різних факторів на швидкість процесів відновлення.
10. Проаналізуйте процеси відновлення корисних (марганець, кремній та інші) та шкідливих (фосфор, миш'як, свинець та інші) елементів.

## Тема 8, 10С МЕТАЛУРГІЙНІ РОЗПЛАВИ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

### Питання до вивчення

8.1 Шлакові розплави, їх технологічні функції в металургійних процесах.

8.2 Властивості шлаків.

8.3 Будова та склад шлаків.

### 8.1 Шлакові розплави, їх технологічні функції в металургійних процесах

Крім головного продукту – чавуну та сталі в металургійних процесах утворюється рідкий шлак, що в значній мірі визначає хід процесів та результати плавки.

Рідкий шлак утворюється в результаті нагріву при опусканні в доменній печі невідновлених оксидів залізородних матеріалів, флюсів і золи коксу. Головними складовими шлаку є невідновлені оксиди  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  і маловідновлювальний  $SiO_2$ . В шлакові міститься також невелика кількість  $FeO$ ,  $MnO$  і сульфідів металів.

Процес шлакоутворення починається зі спікання залізородної частини шихти, з якої вже частково відновилось залізо. При нагріванні ще у твердій фазі з оксидів можуть утворюватися хімічні сполуки, температура плавлення котрих нижче від температури плавлення оксидів, що їх складають. При нагріванні рудної частини шихти до температури  $1100-1200^{\circ}C$ , а іноді і до більш низьких температур хімічні сполуки можуть утворювати рідку фазу, в той час, коли весь матеріал знаходиться у твердому вигляді. В результаті цього і відбувається спікання, тобто фізичне злипання частинок оксидів.

Із подальшим підвищенням температури відбувається розм'якшення рудних матеріалів, пов'язане з оплавленням хоча б незначних ділянок кусків залізородної шихти, що викликає ослаблення внутрішніх сил зчеплення, деформацію куска, усадка шару дрібних матеріалів, зниження пористості.

При досягненні обумовлених температур розм'якшення речовини розплавляються і переходять у рідкий, рухомий стан, тобто утворюється рідкий шлак. Чим ширше температурний інтервал між початком розм'якшення залізорудних матеріалів і повним розплавленням шлаку, тим більшу частину по висоті печі займає непроникна для газів маса. Тому інтервал розм'якшення повинен бути якомога вужчим.

Розрізняють три види шлаку - первинний, проміжний і кінцевий.

Первинний - це перший рідкий розплав, що утворюється на поверхні або всередині кусків різних залізорудних матеріалів, при розплавленні найбільше легкоплавких хімічних сполук евтектичного складу.

Головні шлакоутворювальні оксиди  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$  ( $T_{пл} CaO = 2370^0C$ ;  $T_{пл} Al_2O_3 = 2060^0C$ ;  $T_{пл} SiO_2 = 1625^0C$ ) у будь-якому співвідношенні не можуть утворювати рухомий шлак навіть при температурах 1300-1400<sup>0</sup>C. Однак шлак знаходиться в доменних печах і при більш низьких температурах. Це пояснюється взаємодією вказаних оксидів з  $FeO$ ,  $MnO$  і  $MgO$ . Такі сполуки, як, наприклад,  $2FeOSiO_2$  (δαϋε³ò), плавляться і течуть при температурах близько 1200<sup>0</sup>C. Тому до складу первинних шлаків, утворюваних в нижній частині шахти - розпарі входить більша кількість  $FeO$  (до 20-30%) і  $MnO$  до 5-10% при виплавці переробного марганцевого чавуну і до 50% при виплавці  $FeMn$ .

Для прикладу в табл.8.1 наведений склад первинних шлаків доменної печі, що виплавляла переробний чавун на 100% агломератові основністю 0,9 і з витратою сирого вапняку в доменну шихту 270 кг на 1т чавуну. Проби шлаку відібрані на різній відстані від стінки печі на рівні середини шахти [5].

Таблиця 8.1 - Склад первинних доменних шлаків к-ту «Запоріжсталь»

Відстань від кладки, мм	Складові шлаку, %						$CaO/SiO_2$ (середнє)
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$CaO$	$FeO$	$MgO$	$MnO$	
0	29,0-34,0	5,0-8,0	29,0-37,0	3,5-9,0	0,6-2,0	2,9-5,0	1,08
500	24,0-34,0	5,0-8,5	27,0-36,0	5,5-12,0	0,8-1,9	3,0-4,5	1,11
1000	22,0-28,0	6,5-8,0	25,0-30,0	18,0-36,0	1,0-1,2	3,5	1,07
1500	20,0-25,0	4,0-5,0	13,0-27,0	18,0-48,0	0,7-1,2	2,0-2,8	0,88

Наведені дані свідчать про те, що на горизонті відбору проб в гребні матеріалів йде активне утворення первинного шлаку, тоді як в пристінному просторі внаслідок більш повного відновлення ЗРМ існують проміжні шлаки.

Проміжний шлак - розплав, що рухається від горизонту утворення до горна і безперервно змінює свій склад. Вапно і магнезія, розчиняючись у шлакові, витискають з хімічних сполук оксиди  $FeO$  і  $Mn$ , утворюючи силікати кальцію і магнію. Вільні  $FeO$  і  $MnO$  відновлюються до  $Fe$ ,  $Mn$ . До рівня фурм із шлаку встигають відновитися майже весь  $Fe$  і значна частина  $Mn$ .

Нижче рівня повітряних фурм в горні, де відбувається розділення за густиною двох рідких фаз - чавуну та шлаку, причому останній утворює верхню легку фазу, утворюється з остаточним складом - кінцевий. Кінцевий шлак на 95-97% складається із  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$  і  $MgO$ , крім того містить 0,2-0,6%  $FeO$ , близько 0,5%  $MnO$  і 1,5-2,5%  $S$  в основному у вигляді  $CaS$ .

Склад шлаку визначається видом чавуну, що виплавляється, складом сирих матеріалів, прийнятою технологією доменної плавки та іншими факторами.

## 8.2 Властивості шлаків

Головними властивостями шлаку є: температура плавлення, в'язкість, плавкість та сірко поглинаюча здатність.

Для встановлення залежностей властивостей шлаку від зміни вмісту в ньому складових, багатоконпонентний шлак умовно приймається складеним із трьох компонентів, наприклад, із  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  і  $CaO$ , сума котрих складає в кінцевому шлакові 90-95% (приймається за 100%).

Якщо досліджуються властивості первинних шлаків, то за 100% приймається сума  $SiO_2$ ,  $CaO, FeO$ , оскільки первинні шлаки складаються головним чином з цих трьох оксидів. Вплив зміни складу трьохкомпонентного шлаку на його властивості може бути оцінено за допомогою трьохосьових діаграм.

Побудова трьохосьових діаграм (рис.8.1) заснована на тому, що в рівнобічному трикутнику сума відстаней від будь-якої точки в середині трикутника до його боків дорівнює висоті трикутника. При цьому у верхівках трикутника розташовуються чисті компоненти, шлаки з двох компонентів - на боках трикутника, а трьохкомпонентні шлаки - в середині трикутника.

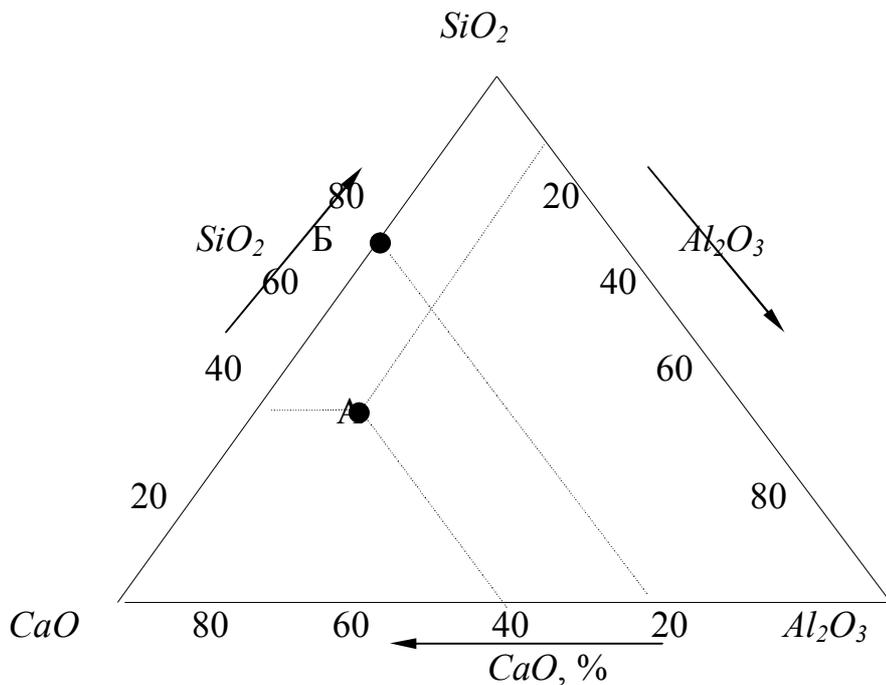


Рисунок 8.1 - Опис складу шлаків системи  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$  за допомогою трьохосьової діаграми

Прийнявши висоту трикутника за одиницю або 100%, можна будь-який склад шлаку в цій системі зобразити однією точкою. Наприклад, шлак, що містить 40%  $SiO_2$ , 10%  $Al_2O_3$  і 50%  $CaO$  зображується точкою А, а той, що містить 70%  $SiO_2$  і 30%  $CaO$  - точкою Б.

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

За температуру плавлення шлаку приймають момент його переходу із анізотропного (кристалічного) стану в ізотропне (скловидне).

Найбільш тугоплавкими є чисті оксиди. Температура плавлення  $Al_2O_3$  і  $CaO$  вище температур, які мають місце в доменній печі, а температура, достатня для розплавлення  $SiO_2$ , досягається лише в обмеженому об'ємі верхньої частини горна (в зонах горіння).

Найбільш легкоплавкими є трійні евтектики, склад яких характеризується точками перетину трьох ліній розділу областей кристалізації. Так евтектика тридиміт - псевдоволластеніт - анортит, що містить 62%  $SiO_2$ , 14,75%  $Al_2O_3$  і 23,25%  $CaO$  плавиться при  $1155^{\circ}C$ .

Зміна температур плавлення зі зміною вмісту  $SiO_2$  в кислих шлаках здійснюється поступово. Такі шлаки називають стійкими.

В основних шлаках, що містять 35-40%  $SiO_2$ , 5-15%  $Al_2O_3$  і 50-55%  $CaO$  температури плавлення різко змінюються при незначній зміні вмісту  $SiO_2$  і  $CaO$ . Шлаки, які різко змінюють властивості з незначною зміною складу, називають нестійкими.

На рисунку 8.2 наведена діаграма температур плавлення шлаків системи  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$

В'язкість обумовлена внутрішнім тертям, що виникає між окремими шарами, які переміщуються з різними швидкостями. Якщо сила в  $1H$  змінює різницю швидкостей двох шарів рідини поверхнею в  $1m^2$ , відстають один від одного на  $1m$ , на  $1m/c$ , то в'язкість рідини дорівнює  $1Pa \cdot c$ . Раніше використовували величину  $1\muаз$  [ $дин \cdot c/cm^2$ ]

$$1\muаз = 0,1 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$$

В'язкість або обернена їй величина - текучість характеризують рухомість шлаку при даній температурі. Шлак на випуску із доменної печі має в'язкість при нормальному нагріві порядку  $0,3-0,5 Pa \cdot c$  (3-5  $\muаз$ ).

Залежність в'язкості шлаку від температури виражається формулою Ле Шател'є

$$\lg \lg \eta = -AT + B$$

де  $\lg \lg \eta$  - подвійний логарифм в'язкості;

$A$  і  $B$  - сталі коефіцієнти для шлаку даного складу.

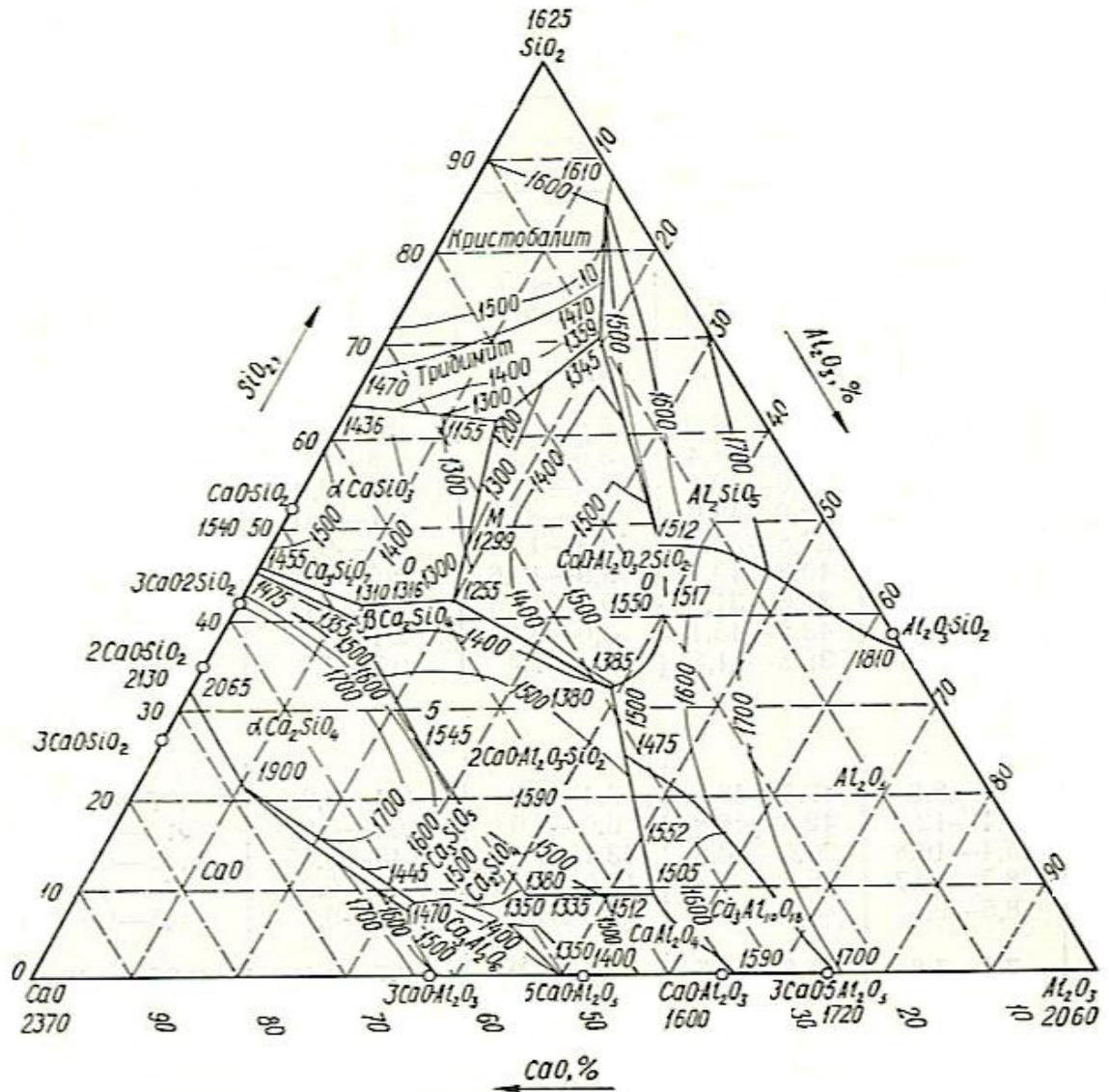


Рисунок 8.2 - Діаграма температур плавлення шлаків системи  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$

Розглядання разом трьохвісних діаграм температур плавлення і в'язкості дозволяє вибрати склад шлаку, що має не тільки оптимальну температуру кристалізації, але й достатню текучість. За діаграмою в'язкості можна вибрати також стійкі шлаки. Шлаки, ізокони котрих розташовані рідко, стійкі по в'язкості - при незначній зміні складу в'язкості шлаків змінюється в широких межах.

Найбільш рухомі шлаки розташовані в обмеженій області 40%  $SiO_2$ , 10%  $Al_2O_3$  і 50%  $CaO$ . При зниженні вмісту  $CaO$  від 50 до 35% ( $Al_2O_3=const$ ) в'язкість шлаків зростає з 0,3 до 2 Па·с. Таке ж підвищення в'язкості шлаку відбувається при збільшенні вмісту  $CaO$  вище 52 до 55% , тобто збільшення вмісту  $CaO$  вище 52% робить шлак нестійким.

Збільшення кількості  $FeO$  у шлакові різко знижує його в'язкість при будь-якому вмісті  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  і  $CaO$ . В кінцевому шлакові міститься не більше 0,3-0,7%  $FeO$  і його вплив на властивості шлаку не проявляється. Але високозаокисний агломерат (вміст  $FeO>20\%$ ) і зварювальний шлак застосовуються як реагенти для промивання горну, оскільки ці важковідновлювальні щільні матеріали дозволяють збільшувати в проміжних шлаках частку  $FeO$ , що знижує їх в'язкість.

Збільшення кількості  $MnO$  в шлакові знижує його в'язкість подібно  $FeO$ . При виплавці переробних чавунів з високим вмістом  $Mn$ , дзеркального чавуну і феромарганцю  $MnO$  впливає як розріджувач не тільки на первинні, проміжні але й кінцеві шлаки. Тому марганцеву руду й агломерат використовують як реагенти для промивання горну.

Збільшення вмісту  $MgO$  в шлакові до визначеної межі (5-20%) викликає зниження температур плавлення і в'язкості шлаку. Подальше підвищення вмісту  $MgO$  приводить до зростання температур плавлення і в'язкості шлаку. Зважаючи на розріджувальний ефект  $MgO$  доменна плавка на магнезіальних шлаках отримала розповсюдження.

При вмісті  $Al_2O_3$  в розплаві до 10%, луги  $Na_2O$  і  $K_2O$  знижують температуру плавлення і в'язкості. Із збільшенням вмісту  $Al_2O_3$  зверх 10% додача лугів підвищує температуру плавлення і в'язкості шлаків.

Ефективним розріджувачем шлаку є плавиковий шпат  $CaF_2$ , який застосовується для промивання горну.

Підвищення вмісту в шлаках  $CaS$  до 3-4% знижує їх в'язкість і температуру плавлення. Подальше підвищення вмісту  $CaS$  в розплаві приводить до зворотного ефекту.

В'язкість кислих шлаків при охолодженні підвищується повільно (крива 1, рис.8.3.).

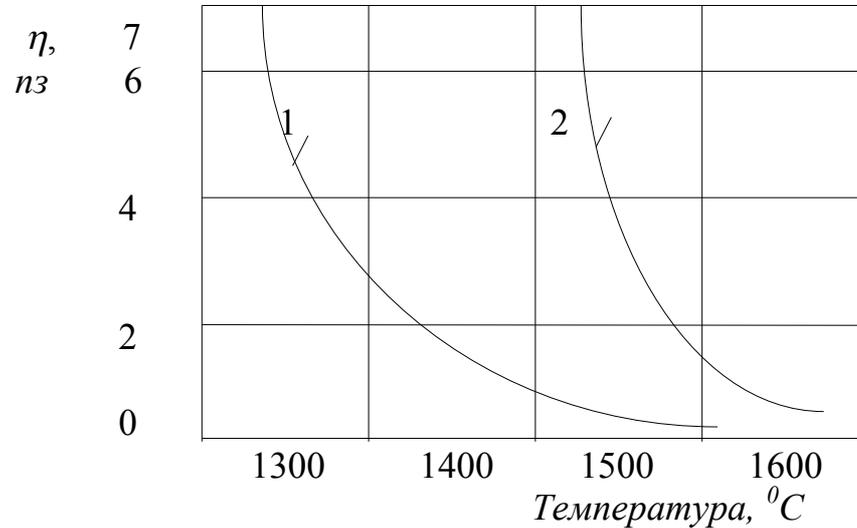


Рисунок 8.3 - Залежність в'язкості довгого (1) і короткого (2) шлаків від температури

Основні шлаки більш текучі, але при незначному зниженні температури різко змінюють в'язкість (крива 2) і швидко застигають. Це пов'язане з особливостями застигання шлаків: кислі застигають в скло не кристалізуючись, а в основних на початку кристалізації. В результаті основний шлак перетворюється в суспензію кристалів в рідкій масі і в'язкість його швидко зростає.

Шлаки, що змінюють в'язкість в широкому інтервалі температур, називають довгими, а шлаки, які різко змінюють в'язкість при незначній зміні температур, - короткими. Довгі шлаки є стійкими по в'язкості, а короткі - нестійкими.

Сіркопоглинальна здатність, як і температура плавлення, і в'язкість шлаку, залежить від основності шлаку, що виражається відношенням суми основних оксидів до суми кислотних

$$B'_{u} = (CaO + MgO)\% / (SiO_2 + Al_2O_3)\%$$

В шлакові  $FeO$  і  $MnO$  мало і у вираз основності вони не входять. При порівнянні шлаків, які містять приблизно однакову кількість  $Al_2O_3$ , характеристику основності спрощують відношенням

$$B_{ш} = (CaO + MgO) / SiO_2 ,$$

а при постійному вмісту  $MgO$  відношенням:

$$B_{ш} = CaO / SiO_2$$

$CaO / SiO_2$  підтримується в межах:

для переробних чавунів доменних печей України - 1,15-1,25

для ливарних чавунів доменних печей України - 1,15-1,25

для переробних чавунів доменних печей Росії - 0,90-1,10

для феромарганця печей всіх регіонів - 1,30-1,40.

Більш висока основність шлаків доменних печей України пояснюється підвищеним вмістом сірки в донецькому коксі.

### 8.3 Будова та склад шлаків

Експериментальне дослідження будови рідких шлаків внаслідок необхідності роботи за високих температур, через складність їх будови, утруднене. Проте накопичений достатньо великий експериментальний матеріал про фізичні та хімічні властивості доменних шлаків різного складу та за різних температур.

Значні утруднення виникли й при теоретичному поясненні експериментальних даних. Тому запропоновано декілька теорій будови рідких шлаків, проте жодна з них не дала задовільного пояснення деяким достатньо добре встановленим практичним даним. Користуючись цими теоріями, неможна пояснити, наприклад причину більшої в'язкості гомогенних кислих шлаків, ніж основних, підвищення рухливості шлаків під час введення у них магnezії й лугів і т.інш.

Найбільш розповсюдженою, пояснюючою багато які властивості шлаків і яка знайшла широке використання у розрахунках реальних шлакових систем, є

молекулярна теорія будови шлаків. Вона розвивалася декількома поколіннями металургів та позначилася на термінології. Терміни «кислий шлак», «основний шлак», «ферит кальцію» й інші впливають з представленої молекулярної теорії будови шлаків.

У відповідності до цієї теорії неподільними структурними одиницями шлаку є недисоційовані оксиди  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $FeO$  й інші, які, вступаючи у взаємодію, утворюють хімічні сполуки (наприклад, силікати, ферити). Хімічні сполуки оксидів і оксиди, які не увійшли до них (що знаходяться у надмірній кількості) і утворюють як твердий, так і рідкий шлак. Крім того, у шлаку може бути розчинена невелика кількість сульфідів, сульфатів, а також флюориту.

Наявність кристалів хімічних сполук оксидів у твердих шлаках ( $2FeO \cdot SiO_2$ ,  $CaO \cdot SiO_2$ ,  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  та інш.) встановлюється експериментально. Доказом існування хімічних сполук у рідких розплавах шлакових систем є сингулярні точки на кривих склад-властивість.

Молекулярна теорія дає обґрунтування багатьом процесам за участі рідких шлаків. Наприклад, переведення сірки з металу у шлак до необхідних меж у доменній печі можливий при досить високій основності шлаку, коли вільне вапно та магnezія зв'язують сірку у міцніші сульфіди ( $CaS$  і  $MgS$ ), ніж сірчисте залізо ( $FeS$ ). Знесірчення неможливе при кислих шлаках через те, що вапно та магnezія утворюють із кремнеземом хімічні сполуки, через що у шлаку не залишається вільних основних оксидів ( $CaO$  і  $MgO$ ).

Під час розрахунку рівноваги за участі шлакової фази оксиди вважали зв'язаними у хімічні сполуки, а такі оксиди що не увійшли у сполуки, - не зв'язаними компонентами розчину. Приймали також, що хімічні сполуки не дисоційовані на складові оксиди, а рідкий розчин вільних оксидів і хімічних сполук підкоряються закономірностям ідеальних розчинів.

Часто при таких допущеннях розрахунки порівняно правильно описували поведінку шлаку у металургійному процесі, а іноді результати розрахунків суперечили отриманим на практиці результатам. Це свідчить про обмежену

застосовність молекулярної теорії будови шлаків.

О.А.Єсін розробив іонну теорію будови шлаків, яка задовільно пояснює ті процеси за участю доменних шлаків, які не можна було пояснити молекулярною теорією.

Відповідно до цієї теорії рідкий шлак являє собою електроліт, повністю або частково дисоційований на іони, з яких взагалі й складається кристалічний шлак.

Кристалічні оксиди та силікати, як показує рентгеноструктурний аналіз, побудовані не з молекул, а з іонів. У оксидів  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $Na_2O$  та інш. у вузлах кристалічної решітки знаходяться катіони металів  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Na^+$  та аніони оксигену  $O^{2-}$ ; у силікатів – іони металів та складні аніони, що містять атоми оксигену та кремнію. При цьому у моносилікатів, що мають вид  $(MeO)_2 SiO_2$ , у кристалічній решітці розташовані катіони  $Me_2^{4+}$  та аніони  $SiO_4^{4-}$ . Аніони  $SiO_4^{4-}$  мають вигляд тетраедру, у центрі якого знаходиться атом кремнію, зв'язаний з чотирма атомами оксигену аніона (рис.8.4). Кожен атом оксигену аніона має одну ненасичену валентність, яка зв'язує  $SiO_4^{4-}$  з іншими іонами.

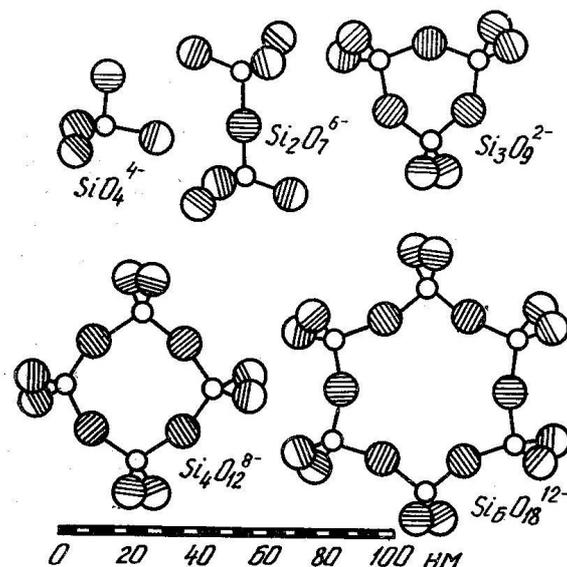


Рисунок 8.4 – Схематичне зображення кремнійоксигенових комплексів

У кисліших силікатів аніони утворюються з декількох кремнійоксигенових тетраедрів, що скріплені загальними атомами оксигену, і

структура їх ще складніша. Так, при здвоюванні тетраедрів утворюється аніон  $Si_2O_7^{6-}$ , в якому один атом оксигену належить обом тетраедрам і на два атоми кремнію припадає не вісім, а сім атомів оксигену. Під час утворення групи з трьох тетраедрів  $Si_3O_9^{6-}$  на три атома кремнію залишається не дванадцять атомів оксигену з вільними молекулами, а дев'ять ( $O : Si = 3$ ). В цих складних аніонах  $(SiO_3)_n^{2n-}$  кремнійоксигенові тетраедри зв'язані у вигляді «ланцюжків» та «кілець» в одному вимірі, «шарів» – у двох вимірах або об'ємних «каркасів» – у трьох вимірах.

Хімічні зв'язки кремнію з оксигеном і кремнійоксигенових тетраедрів між собою мають ковалентний характер, а зв'язки кремнійоксигенових аніонів з металевими катіонами є іонними.

При розплавленні під дією сил теплового руху міцний електричний зв'язок між іонами послаблюється, проте іонна будова зберігається і в рідкому шлаку. Відповідно до цього приймається, що в розплавлених шлаках присутні прості металеві катіони ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Na^+$ ) та прості й складні аніони ( $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $(SiO_3)_n^{2n-}$  та інш.). Причому з усіх зв'язків аніонів з катіонами, очевидно, найміцнішими є сполуки  $Si^{4+}$  з  $O^{2-}$ . У складних аніонах силікатів частина кремнію може заміщатися на тривалентний алюміній із утворенням ще складніших алюмосилікатних аніонів. Про наявність у шлаку іонів свідчить електролітична провідність шлаків.

З позицій іонної теорії шлаків добре пояснюється висока в'язкість і слабе зменшення в'язкості у кислих шлаків. Такі шлаки мають дуже великі, складені з великої кількості атомів аніони, що утворюють довгі «ланцюжки», «кільця», «шари» й каркаси. Крупність цих груп та їх взаємні зв'язки обумовлюють зчеплення шарів рідини між собою, тобто внутрішнє тертя – в'язкість. Тому чим шлак кисліший, тим крупніші в ньому кремнійоксигенові агрегати та вище його в'язкість. З підвищенням температури сили електростатичного притягання іонів у розплаві зменшуються внаслідок зростання протидіючих їм сил теплового руху частинок та внутрішнє тертя (в'язкість) розплаву знижується. Проте для кислих шлаків вирішальну роль відіграє розмір аніонів, тому й при

високих температурах кислі шлаки, на відміну від основних, залишаються в'язкі. При цьому чим значніші сили електростатичного притягання іонів, тим вище температура плавлення шлаку.

З точки зору іонної теорії добре пояснюється й зниження в'язкості шлаку при збільшенні в ньому вмісту  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $TiO_2$ . Ці оксиди дисоціюють у шлаку на металевий катіон ( $Me^{2+}$ ) та аніон оксигену ( $O^{2-}$ ). Останній, впроваджуючись у кремнійоксигенні комплекси, підвищує у них співвідношення  $O:Si$  та руйнує крупні комплекси, внаслідок чого внутрішнє тертя між шарами шлаку послаблюється й в'язкість зменшується.

З позицій сучасних уявлень про іонну структуру шлаків також добре пояснюється сильна розріджувальна дія добавок фториду кальцію, особливо у кислі та глиноземисті шлаки, що характеризуються великими розмірами й малою рухливістю кремнійоксигенних і алюмосилікатних аніонів й великою величиною сил зчеплення між окремими іонами у шлаковому розчині. Аніони фтору у більшій степені, ніж аніони оксигену, руйнують ці комплекси, зменшуючи їх розміри і роблять шлаки рухливішими. Сильніша дія аніонів фтору пояснюється дещо меншими розмірами іона фтору, ніж оксигену, та його меншою валентністю. Крім того, фтори кальцію ( $CaF_2$ ) вводить у шлак вдвічі більше аніонів, ніж вапно ( $CaO$ ). При цьому двохвалентний аніон оксигену є зв'язуючою ланкою між атомами кремнія у кремнійоксигенних ланцюжках, тоді як аніон фтору може розділяти ці ланцюжки на менші групи (рис.8.5).

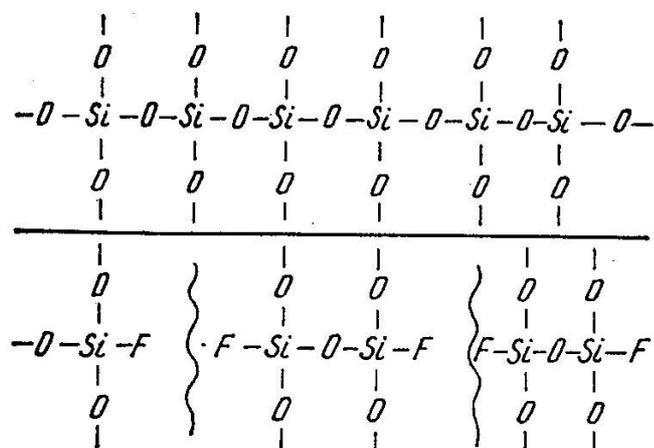


Рисунок 8.5-Схема розукрупнюючої дії фтору на кремнійоксигенні комплекси

Навпаки, збільшення у шлаку вмісту оксидів комплексоутворюючих катіонів ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ) підвищує в'язкість гомогенного шлаку у зв'язку зі зростанням розмірів і кількості комплексних аніонів.

Більшість металургів вважають, що іонна теорія дає правильнішу модель реальних шлаків, ніж молекулярна теорія, але через деякі її вади (математичний апарат її дуже складний, експериментальний матеріал, що трактується з позицій іонної теорії, обмежений) поки що неможна відмовитися від використання і молекулярної теорії.

**Питання з теми**  
**для самостійного вивчення та осмислення**

1. Джерела утворення шлаку?
2. Технологічні функції шлаків.
3. Основні властивості шлаків.
4. Наведіть діаграми стану важливіших шлакових систем.
5. Які існують теорії будови шлакових розплавів?
6. Чим пояснюється висока в'язкість кислих шлаків?

## Тема 9 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОКИСЛЮВАЛЬНОЇ ПЛАВКИ

### Питання до вивчення:

- 9.1 Особливості реакцій оксидації вуглецю
- 9.2. Термодинамічна оцінка реакцій окислення кремнію, марганцю та інших елементів
- 9.3. Неметалеві включення в сталі. Основні методи вилучення їх з металу
- 9.4. Процеси розкислювання сталі
- 9.5. Легування сталі

Процеси виробництва чорних металів є складний комплекс фізико-хімічних перетворень, що відбуваються при високих температурах. У процесах одночасно беруть участь багато компонентів, що знаходяться в різних агрегатних станах: у твердому (шихтові матеріали, добавки), рідкому (метал, шлак) і газоподібному (атмосфера печі, повітря, кисень, що вдувається в агрегат).

В умовах безперервного підвищення вимог до якості металу, до рівня техніко-економічних показників процесу необхідно безперервно підвищувати рівень знань в галузі теорії металургійних процесів.

Фізико-хімічні явища можуть вивчатися як шляхом безпосереднього експерименту, так і на основі узагальнень теоретичного характеру з урахуванням наукових досягнень в суміжних областях знань.

Існуючі методи контролю забезпечують отримання інформації про параметри плавки (концентрації взаємодіючих речовин, тиску, температури і т. ін.). При сумісному використанні отриманої інформації і законів фізичної хімії визначають:

- 1) напрям перебігу процесу і кінцеві продукти, що утворюються в результаті реакції;

2)кінцевий стан системи, межі, до яких може відбуватися процес, стан системи після закінчення процесу;

3)швидкість перебігу процесу, її залежність від окремих параметрів.

Перші два завдання вирішуються методами термодинаміки, третя — сучасними методами дослідження кінетики процесу. Основні характеристики процесу (коефіцієнти, параметри і т. ін.), які використовують при вирішенні практичних завдань, часто отримують експериментально в лабораторних умовах. Проте результати, отримані в лабораторних умовах (відносно малі габарити агрегату, ванни, маленькі зливки і т. п.), не завжди відповідають даним практики. Для заводських умов характерна одночасна дія дуже багатьох чинників, які не завжди можна врахувати в лабораторних установках. Щоб отримати найбільш достовірну інформацію щодо процесу, потрібне поєднання, принаймні, трьох методів: розрахункового, експериментального і дослідного.

### 9.1 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  $[C] + [O] = CO_{\Gamma}$  має місце реакція  $[C] + 2[O] = CO_{2(\Gamma)}$ . 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

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

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,  $K_c = p_{CO} / ([C] \cdot [O])$ . При  $p_{CO} = 1$   $K_c = 1 / ([C] \cdot [O])$ , 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  $1620^\circ C$ :  $m = [C] \cdot [O] = 0,0025$ . Значення  $[C]$  і  $[O]$ , отримані на практиці, порівнюють зазвичай із значеннями, визначуваними з рівняння  $[C] \cdot [O] = 0,0025$ .

*Кінетика процесу.* Процес зневуглецювання 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  $E = 80 \div 120$  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.9.1). Із досягненням так званої критичної концентрації вуглецю (0,15-0,35%) швидкість його оксидації 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  $\tau$  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.

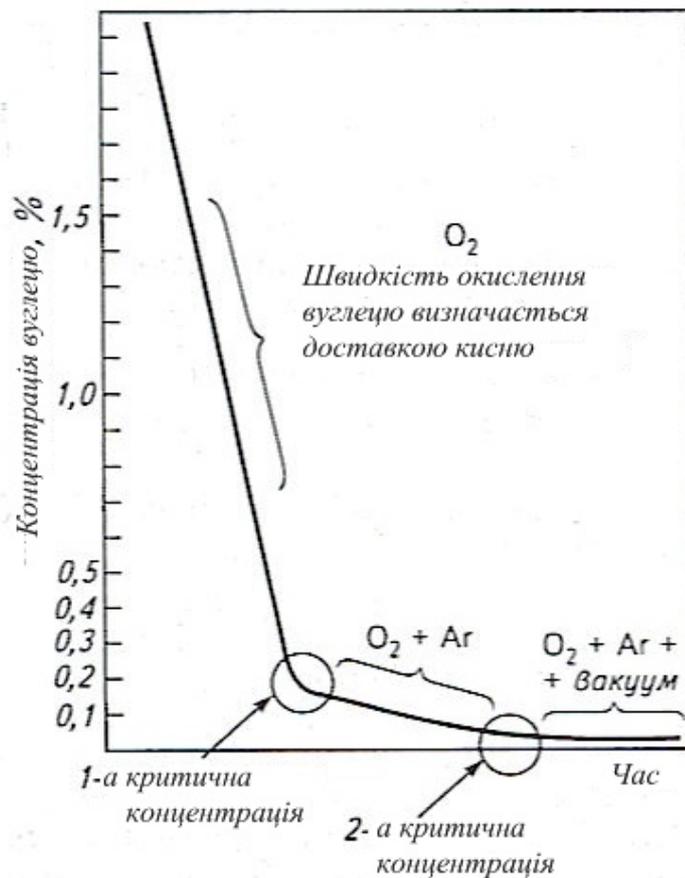


Рисунок 9.1 – Кінетика реакції зневуглецювання

Практично це означає, що для прискорення процесу зневуглецювання (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.9.1).

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

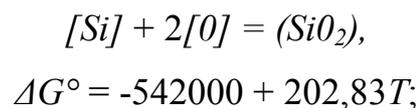
області, то необхідно окрім інтенсивної подачі кисню організувати інтенсивне перемішування. Зазвичай це здійснюється продуванням металу аргоном знизу. Якщо штучного перемішування не проводити, то реакція окислення вуглецю йтиме поволі, окислюватися буде не тільки вуглець, але й залізо, і при цьому збільшуватиметься окисленість як металу, так і, в значній мірі, шлаку.

## 9.2. Термодинамічна оцінка реакцій окислення кремнію, марганцю та інших елементів

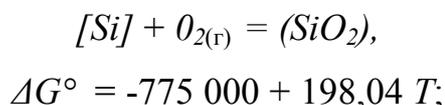
**Кремній** розчиняється в залізі в будь-яких співвідношеннях. При розчиненні виділяється помітна кількість тепла. Зміна енергії Гіббса при розчиненні кремнію (в області температур сталеплавильних процесів) становить  $\Delta G^\circ = -131\,800 - 17,32 T$ . Для розчину кремнію в залізі характерне негативне 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:

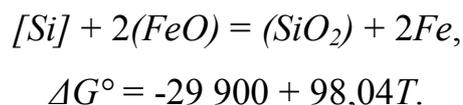
а) розчиненим в металі:



б) що міститься в газовій фазі:



в) що міститься в оксидах заліза шлаку:

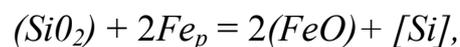


У всіх випадках при окисленні кремнію виділяється значна кількість тепла. При точних термодинамічних розрахунках необхідно враховувати також зміну енергії Гіббса розчинення  $SiO_2$ , що утворюється при окисленні кремнію в шлаку конкретного складу. З приведених значень  $\Delta G^\circ$  виходить,

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, і його активність мала. 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 по схемі



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.

**Марганець** розчиняється в залізі в будь-яких співвідношеннях. Маючи значну схожість із залізом по атомній масі і іншим властивостям, марганець утворює із залізом розчин, близький до ідеальної. 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 карбїду марганцю  $Mn_3C$ , і спостерігається негативне відхилення від закону Рауля.

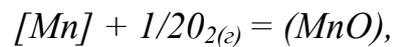
Марганець — елемент, що легко окислюється, особливо при порівняно низьких температурах; при цьому можуть утворюватися наступні його оксиди:  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $MnO$ .

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



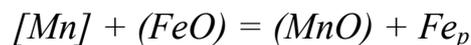
$$\Delta G^\circ = -244\,000 + 108,78T$$

так і при безпосередній взаємодії з киснем газової фази



$$\Delta G^\circ = -361\,000 + 106,39T$$

або з оксидами заліза шлаку



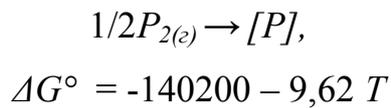
$$\Delta G^\circ = -123\,000 + 56,40T.$$

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 або інші матеріали, що містять оксиди марганцю.

**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 злитка або відливання виникає сильна первинна ліквіація, а також значно звужується  $\gamma$ -область, що полегшує розвиток сегрегації в твердому стані;

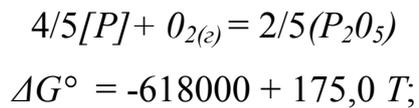
б) із-за відносно малої швидкості дифузії фосфору в  $\alpha$ - і  $\gamma$ -твердих розчинах неоднорідність, що утворилася, погано усувається методами термічної обробки (особливо в литій сталі, не підданій пластичній деформації).

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 %.

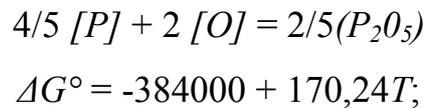
У шихту сталеплавильних печей фосфор переходить в основному з чавуну (порожня порода залізняку завжди містить якусь кількість  $P_2O_5$ , і в процесі доменної плавки весь фосфор відновлюється). Деяка кількість фосфору може потрапляти в шихту з металобрухту, а також феросплавів. Якісна сталь повинна містити  $< 0,040 \%P$ , високоякісна —  $0,010\text{—}0,020 \%P$  і нижче. Операція видалення фосфору з металу називається знефосфоренням або *дефосфорацією*.

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

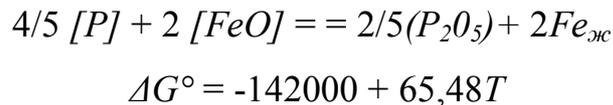
а) газової фази



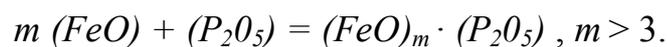
б) розчиненим в металі



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 переділом фосфористих чавунів (наприклад, в томасівському процесі), за рахунок тепла від окислення фосфору відбувається нагрів металу. Підвищення окисленості шлаку сприяє процесам окислення фосфору, і, навпаки, зниження активності оксидів заліза в шлаку утрудняє протікання цих процесів. Приведені вище значення  $\Delta G^\circ$  отримані для чистих залізистих шлаків. При відносно низькій температурі деяка кількість фосфору може видалятися із сильнозалізистими шлаками. При цьому утворюються фосфати заліза:



Можуть утворюватися також такі фосфати заліза, як  $(Fe_2O_3) \cdot (P_2O_5)$  і  $(Fe_2O_3)_2 \cdot (P_2O_5)$ . Проте при високих температурах ці з'єднання неміцні і фосфор переходить назад в метал.

### 9.3. Неметалеві включення в сталі. Основні методи вилучення їх з металу

До основних джерел газів відносяться: 1) шихтові матеріали; 2) атмосфера плавильного агрегату, а також дуття (технічний кисень або повітря), що подається на поверхню або вглиб ванни; 3) феросплави і різні добавки, що вводяться в метал або в шлак по ходу плавки і розливання; 4) атмосфера, що

оточує рідкий метал під час випуску і розливання. Велика кількість газів вноситься до металу з шихтою. Не дивлячись на те, що ці гази значною мірою видаляються з металу по ходу плавки, на насиченість шихтових матеріалів газами технологи звертають особливу увагу. Брухт містить зазвичай 0,0004-0,0008 % *H* і 0,003—0,005 % *N*. Вміст кисню в скрапі залежить від його складу, а також від ступеня окисленості поверхні. З іржавим скрапом вноситься також багато і водню. Вміст водню в дрібному скрапі, покритому шаром іржі завтовшки 0,1 мм, підвищується до 0,122%, тобто при виплавці якісної сталі треба уникати потрапляння скрапу у ванну. В деяких випадках для виробництва сталей і сплавів особливо відповідального призначення поверхню скрапу, що використовують як шихту, ретельно очищають, наприклад в дробеструйній установці.

Чавун містить зазвичай 0,0010—0,0025 % *H* і ~0,005 % *N*. Вміст водню в чавуні у разі підвищеної вологості повітря дугтя, а також при подаванні в доменну піч природного газу може бути істотно вище. У всі періоди плавки метал в більшій або меншій мірі стикається з пічними газами.

Вміст будь-якого газу в металі залежить від його парціального тиску в атмосфері, що оточує метал. Практика показує, наприклад, що вміст азоту в сталі, отриманій при продуванні чавуну повітрям, вище, ніж при продуванні чистим киснем

У будь-якій сталі в деякій кількості містяться елементи, які за звичайних умов є газами. До них, в першу чергу, відносяться кисень, азот і водень, що в значній мірі впливають на якість сталі. Процес, в результаті якого гази опиняються в металі в атомарному, іонному стані або у вигляді хімічних сполук, в металургійній практиці зазвичай називають *процесом розчинення газів в металі*. Умовно в цьому процесі можна виділити декілька стадій: 1) масоперенесення газу до поверхні металу; 2) адсорбція газу на поверхні металу; 3) перехід через кордон газ—металл; 4) дифузія газу в тонкому неперемішваному (дифузійному) шарі рідини; 5) масоперенесення в товщу металу.

Стадією, що лімітує процес розчинення газів в металі, як правило, є або зовнішня дифузія (підведення газу), або внутрішня дифузія (масоперенесення в металі). Іноді лімітуючою є адсорбційно-кінетична ланка (адсорбція на поверхні і перехід через граничний шар). Частіше лімітує процес розчинення газів усередині-дифузійна складова, проте окрім заліза і газу, що розчиняється, в металі завжди міститься більша або менша кількість домішок. Якщо поверхнева активність третього компоненту достатня, він може істотно впливати на інтенсивність переходу газу через кордон газ—металл. Зазвичай під *розчинністю* газу розуміють його кількість, що перейшла в розчин в металі при нормальному парціальному тиску газу. Розчинність газів в металі сильно залежить від температури.

Якщо при розчиненні водню або азоту в металі утворюються з'єднання, що містять більш за один атом газу (наприклад,  $ZrH_2$ ,  $TiH_2$ ,  $Si_3H_4$  і т. п.), то закон квадратного кореня не дійсний. У тих випадках, коли розчини газів в сплавах далекі від ідеальних і зв'язки між газами, що розчиняються, і залізом і його домішками настільки сильні, що утворюються достатньо міцні з'єднання (гідриди, нітрид, оксиди), з'єднання ці мають загальну назву *неметалічні включення*.

Швидкість розчинення газів в металі залежить від багатьох чинників: агрегатного стану і стану поверхні металу, його кристалічної структури, тиску газів, температури, від розмірів молекул (атомів) газу, що розчиняється.

**Водень** в рідкому залізі знаходиться у вигляді протона  $H^+$ , тобто у вигляді частинок дуже малих розмірів. Швидкість міграції таких частинок в розплавленому залізі дуже велика. У рідкому металі швидкість розчинення водню вища, ніж в твердому.

За впливом на розчинність водню в рідкому залізі елементи-домішки металу можна розділити на три групи: 1) такі, що підвищують розчинність водню (титан, неодим, цирконій, торій, церій, лантан, ванадій (до 6 %)) і які утворюють з воднем сполуки, міцні за низьких температур; 2) такі, що

знижують розчинність водню (вуглець, кремній, алюміній) і що мають в розчині сильніші зв'язки із залізом, ніж зв'язки водню із залізом; 3) такі, що слабо впливають на розчинність водню (нікель, кобальт, марганець, молібден, хром); вплив цих елементів на розчинність водню може виявлятися лише за високих їх концентраціях (високолеговані сталі).

Розчинення азоту в металі відбувається при продуванні технічним киснем з підвищеним вмістом азоту, у високотемпературній зоні дуги при обігріві електродуги і т.і.). За впливом на розчинність азоту в рідкому залізі елементи-домішки металу можна розділити на дві групи.

1. Утворюючі міцний нітрид (ванадій, ніобій, лантан, церій, титан, алюміній). Ці елементи підвищують розчинність азоту в залізі. Такі домішки, як хром, марганець, молібден, зазвичай нітриду не утворюють, але вони характеризуються більшою хімічною спорідненістю до азоту, ніж до заліза, тому також помітно збільшують розчинність азоту.

2. Не утворюючі нітриду (вуглець, нікель, мідь, фосфор) або створюючі з азотом з'єднання, менш міцні, ніж із залізом (кремній). Ці елементи помітно знижують розчинність азоту в залізі.

В середньому можна прийняти, що в киснево-конвертерній середньолегованій сталі міститься 0,002— 0,005 % *N*, в мартенівській сталі — 0,004-0,008 % *N* і в електросталі — 0,006-0,012 % *N*.

**Кисень** знаходиться в рідкій сталі у вигляді розчину і у вигляді оксидних неметалевих включень. При температурі плавлення в чистому рідкому залізі розчиняється – 0,17 % кисню. При підвищенні температури розчинність кисню в рідкому залізі зростає.

У сталеплавильних агрегатах на вміст і активність кисню по ходу плавки дуже великий (як правило, вирішальний) вплив має вуглець (рис. 9.2). Пузири *CO*, що утворюються в процесі взаємодії вуглецю і кисню, виділяються із сталеплавильної ванни, створюючи ефект кипіння ванни. При вмісті вуглецю < 0,10 % процес кипіння ванни сповільнюється і вуглець вже не визначає і не регулює окисленість металу. Починається прояв переважаючого впливу інших

чинників на рівень окисленості металу, і перш за все активності оксидів заліза в шлаку.

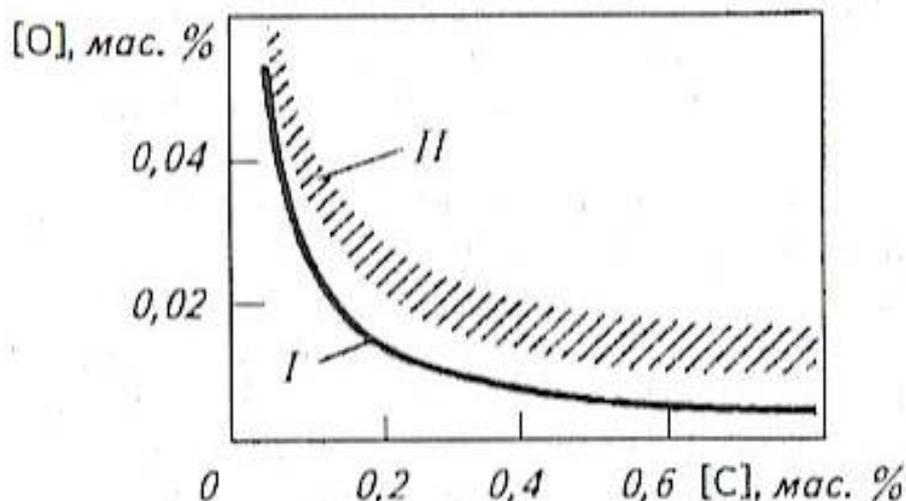


Рисунок 9.2 – Вплив вуглецю на окисленість металу в сталеплавильній ванні при її кипінні:

I— крива рівноважних концентрацій [C] і [O]; II— область концентрацій [C] і [O], фактично спостережуваних в киплячій сталеплавильній ванні

За відсутності кипіння зазвичай дотримується співвідношення  $a_{(FeO)}/a_{[O]} = \text{const}$ , чим вище активність оксидів заліза в шлаку, тим вище окисленість металу.

Таким чином, отриманню металу з мінімальним вмістом водню і азоту сприяють наступні заходи: 1) використання чистих шихтових матеріалів; 2) ведення плавки в атмосфері з мінімальним змістом водню і азоту; 3) організація по ходу плавки кипіння ванни; 4) обробка металу вакуумом; 5) продування металу інертними газами. Після кристалізації в твердій сталі практично весь кисень знаходиться не в розчині, а у виді оксидних неметалічних включень, що утворилися: 1) при введенні розкислювачів (і взаємодії їх з киснем, розчиненим в металі); 2) під час випуску і розливання в результаті повторного окислення (киснем повітря); 3) з шлаку, вогнетривкої кладки; 4) по ходу плавки як результат надходження в метал разом з добавками; 5) при твердінні сталі (в результаті взаємодії включень різного походження).

**Неметалеві включення** — це хімічні сполуки металів з неметалами, що знаходяться в сталі і сплавах у вигляді окремих фаз. Зазвичай неметалеві включення класифікують за хімічним і мінералогічним складами, стійкістю і походженню. У свою чергу, за хімічним складом неметалеві включення підрозділяють на наступні групи.

1. *Оксиди* (прості —  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  і др.; складні —  $FeO \cdot Fe_2O_3$ ,  $FeO \cdot Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ,  $FeO \cdot Cr_2O_3$ ,  $MgO \cdot Al_2O_3$ ,  $2CaO \cdot SiO_2$ ,  $2FeO \cdot SiO_2$ ,  $2MnO \cdot SiO_2$  та ін.).

2 *Сульфідиди* (прості —  $FeS$ ,  $MnS$ ,  $Al_2S_3$ ,  $CaS$ ,  $MgS$ ,  $Zr_2S_3$ ,  $Ce_2S_3$  та ін.; складні (оксисульфідиди) —  $FeS \cdot FeO$ ,  $MnS \cdot MnO$ ,  $(Mn, Fe) S \cdot FeO$  та ін.).

3. *Нітриди* (прості —  $ZrN$ ,  $TiN$ ,  $AlN$ ,  $CeN$ ,  $NbN$ ,  $VN$  та ін.; складні (карбонітриди) -  $Ti(C, N)$ ,  $Nb(C, N)$  та ін.), що зустрічаються в легованих сталях, до складу яких входять сильні нітридоутворюючі елементи (титан, алюміній, ніобій, ванадій, церій і ін.).

4. *Фосфідиди* ( $Fe_3P$ ,  $Fe_2P$ ,  $Mn_3P_2$  та ін.).

5. *Карбідиди* ( $Fe_3C$ ,  $Mn_3C$ ,  $Co_3C$ ,  $C_2_3C_2$ ,  $WC$ ,  $W_2C$  та ін.).

6. *Інтерметалідиди*.

Найбільшу групу неметалевих включень в сталі складають силікати. У рідкій сталі неметалеві включення знаходяться в твердому або рідкому стані залежно від їх температури плавлення (табл. 9.1). За стійкістю неметалеві включення розділяють на стійкі й нестійкі. До нестійких відносяться включення, які розчиняються в розбавлених кислотах (не більш за 10%-ву концентрацію). Нестійкими є сульфідиди і оксидиди заліза, марганцю, дрібні включення нітриду алюмінію і ін. Найстійкіші включення — кварц  $SiO_2$ , корунд  $Al_2O_3$ , оксидиди  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$  й ін. У зв'язку з тим, що газові включення в сталі також є неметалевими, включення типу оксидів і сульфідів іноді називають *шлаковими*.

Залежно від розміру розрізняють: 1) мікротвклучення — виявляються на шліфі тільки під мікроскопом при збільшенні не менше 50 крат (зазвичай застосовують збільшення від 100 до 600, а в деяких випадках — до 1000 і

Таблиця 9.1 – Температура плавлення  $t_{пл}$  і щільність  $d$  неметалевих включень при 20°C

Включення	$t_{пл}$ , °C	$d$ , г/см <sup>3</sup>
Оксиди:		
<i>FeO</i>	1369	5,8
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1560	5,1-5,2
<i>MnO</i>	1785	5,5
<i>SiO<sub>2</sub></i>	1710	2,2-2,6
<i>MgO</i>	2800	3,5-3,7
<i>TiO<sub>2</sub></i>	1825	4,2
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	2050	4,0
<i>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	2280	5,0
<i>ZrO<sub>2</sub></i>	2700	5,75
Магнетит <i>FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1597	4,9-5,9
Ферити кальцію:		
<i>2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1436	—
<i>CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1216	4,68
Ортосилікат заліза <i>2 FeO·SiO<sub>2</sub></i>	1205	4,35
Ортосилікат марганця <i>2MnO·SiO<sub>2</sub></i>	1327	3,95-4,12
Метасилікат марганця <i>MnO·SiO<sub>2</sub></i>	1270	3,58-3,70
Силікати заліза (< 40 % <i>SiO<sub>2</sub></i> )	1180-1380	4,0-5,8
Силікати заліза (> 40 % <i>SiO<sub>2</sub></i> )	1380-1700	2,3-4,0
Силікати марганцю (15-50 % <i>SiO<sub>2</sub></i> )	1210-1600	4,0-5,0
Силікати глинозему <i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub></i> (<10% <i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> )	1545	3,05
Сульфіди:		
<i>FeS</i>	1195	4,5-4,9
<i>MnS</i>	1530	3,8-4,0
Нітриди:		
<i>VN</i>	2000	5,47-5,97
<i>TiN</i>	2900	5,1—5,4
<i>ZrN</i>	2900	6,93-7,10
Фосфіди, <i>Fe<sub>2</sub>P</i>	1153	6.74-7,13

навіть 1500 крат); 2) макровключення — які видні в зламі або на поверхні стали (краще полірованою) неозброєним оком або при незначному збільшенні (за допомогою лупи).

Неметалеві включення, що утворилися (або що потрапили в метал якимсь іншим способом), стикаються між собою, причому число зіткнень залежить перш за все від інтенсивності штучного або природного перемішування розплаву. Дуже дрібні включення (< 10<sup>-4</sup> см) рухаються, крім того, по законах

випадкових блукань (броунівський рух). При зіткненні частинок неметалевих включень може відбуватися їх повне злиття (*коалесценція*) або злипання в крупніший конгломерат (*коагуляція*).

Рушійними силами процесу укрупнення включень є сили міжфазного натягу. Міжфазний натяг на межі метал — включення  $\sigma_{\text{м-вкл}}$  значно вище, ніж на межі включень, що зіткнулися,  $\sigma_{\text{вкл-вкл}}$ , тобто метал набагато гірше «змочує» включення, ніж одне включення змочує інше; сили зчеплення (*адгезії*) між включеннями вищі, ніж сили зчеплення між включенням і металом. Значення  $\sigma_{\text{м-вкл}}$  для включень різного вигляду (і різних складів металу) різні. Чим більше  $\sigma_{\text{м-вкл}}$  тим ефективніше укрупнюються ці включення. Чим менше  $\sigma_{\text{вкл-вкл}}$ , тим легше цим включенням укрупнитися.

Швидкості спливання включень часто розраховують за формулою, що виходить із *закону Стокса*, який визначає силу опору  $F$ , що зазнає тверда куля при її повільному поступальному рухові в необмежено в'язкій рідині:

$$v = 2/9gr^2(\rho_m - \rho_{\text{вкл}}) / \eta$$

де  $\rho_m$  і  $\rho_{\text{вкл}}$  — щільність металу і включення;  $r$  — радіус включення;  $\eta$  — в'язкість металу.

При невеликих розмірах включень велике значення мають сили адгезії. Дрібні включення, що захоплюються струменями металу, що переміщується, можуть дуже довго «витати» в розплаві, переміщаючись вгору і вниз з металом. Чим менше ступінь змочуваності (більше  $\sigma_{\text{м-вкл}}$ ), тим менше сили, що утримують включення в зіткненні з металом, і тим легше воно від металу відділяється і спливає. І навпаки, включення, які добре змочуються металом, погано від нього відділяються (рис.9.3). Як приклад включень, погано змочуваних рідких залізом, можна привести включення глинозему ( $\sigma_{\text{м-вкл}} \sim 1$  Дж/м<sup>2</sup>). Прикладом включень, добре змочуваних рідким залізом (і тому погано відокремлюваних від нього), можуть бути включення силікатів заліза ( $\sigma_{\text{м-вкл}} = 0,4$  Дж/м<sup>2</sup>). Включення, погано змочувані металом, іноді називають *феррофобними*, а добре змочувані — *феррофільними* (тобто які «люблять» залізо).

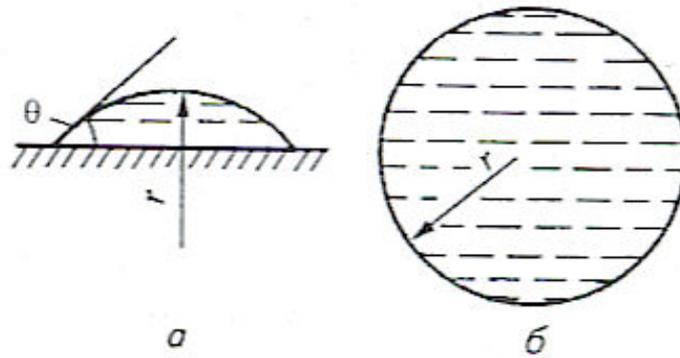


Рисунок 9.3 – Схема виділення зародка критичного радіуса на готовій поверхні (а) та в об’ємі розплаву (б)

Газові бульбашки, що проходять через ванну (при кипінні металу, продуванню ванни інертним газом і т. п.), сприяють флоатації включень. Поверхневий натяг  $\sigma_{\text{вкл-г}}$  менше адгезії включення до металу  $\sigma_{\text{м-вкл}}$ , тобто  $\sigma_{\text{вкл-г}} < \sigma_{\text{м-вкл}}$ . В результаті включення «прилипатиме» до бульбашки газу і нестиметься з ним в шлак.

Отже, на швидкість видалення включень з металу впливають: 1) розміри включень, їх склад, температура плавлення і щільність; 2) здібність включень до укрупнення; 3) міжфазовий натяг на межі метал-включення і шлак—включення; 4) інтенсивність перемішування ванни; 5) фізичні характеристики металу і шлаку (температура, в’язкість) і ін. Керуючись загальними міркуваннями, у кожному конкретному випадку на практиці визначають шляхи зниження кількості включень в металі при даній технології його виробництва, а також способи переведення включень в такий стан, при якому шкідливий їх вплив на властивості металу був би мінімальний.

#### 9.4. 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:  $[O] + [C] = CO_2$ . Пузири монооксиду вуглецю, що утворюються при цьому, виділяючись із зливка, що кристалізується, приводять до того, що метал у виливниці інтенсивно перемішується, поверхня його вирує. Таку сталь називають киплячою. *Іноді* при розкислюванні із 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.9.3 приведені криві, що характеризують рівень окисленості стали 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) глибинне, або осаджуюче; 2) дифузійне; 3) обробка синтетичними шлаками; 4) обробка вакуумом; 5) електрохімічне.

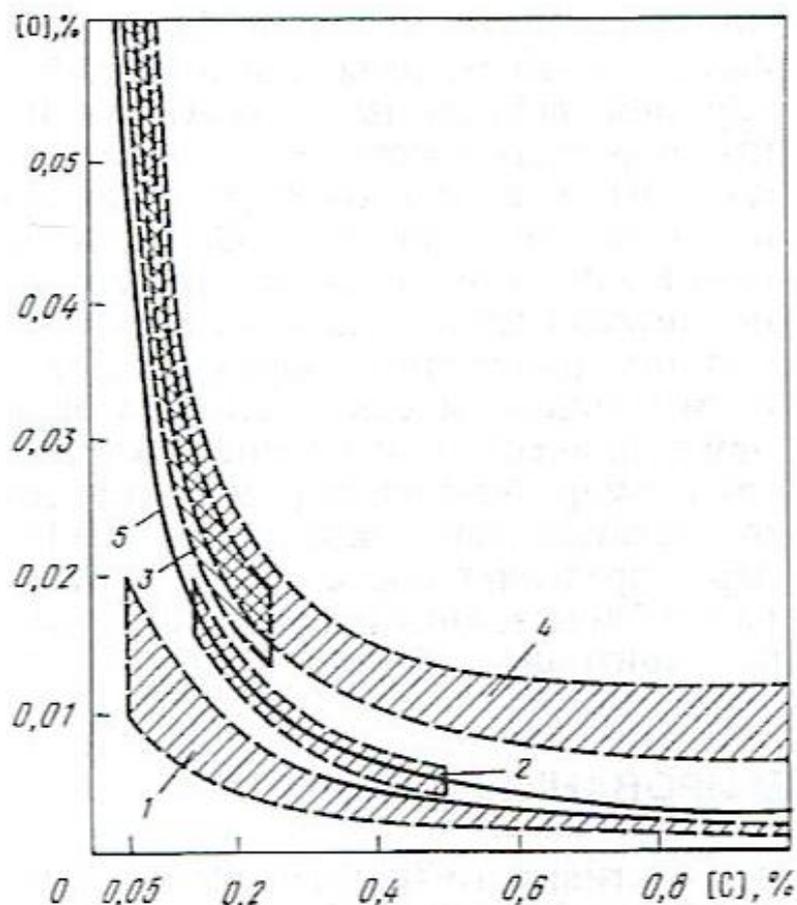


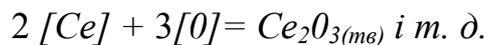
Рисунок 9.3. Рівень окисленості сталі після її розкислювання:

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 переводі 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, щільність якого менша за щільність 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 РЗМ (цезію, лантану і ін.) і ЛЗМ.

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.

Сучасна техніка дозволяє використовувати в металургійній технології ЛЗМ і РЗМ. ЛЗМ (кальцій і ін.) утворюють дуже міцні оксиди, міцніші, ніж кремнезем і навіть глинозем.

При розкислюванні металу кальцієм зростає швидкість видалення включень і зменшується час, необхідний для отримання сталі з дуже малим числом включень, що не спливали. Пузири кальцію, що піднімаються, взаємодіють з включеннями глинозему, які знаходяться в рідкій сталі. Алюмінати кальцію, що утворюються при цьому, мають низьку температуру плавлення, тому дані оксиди знаходяться в сталі в рідкому вигляді, що полегшує процес їх спливання і видалення.

Дуже сильними розкислювачами є РЗМ (лантан, церій, празеодим, неодим, ітрій і ін.). Ці елементи мають значні атомні маси, щільність,

порівнянню з щільністю сталі, високі температури кипіння при відносно невисокому тиску пари. Таким чином, РЗМ можна вводити в сталь без побоювання інтенсивного їх випаровування на відміну від ЛЗМ.

Сучасна технологія забезпечує отримання і постачання на металургійні заводи лігатури, що містить до 30—50 % РЗМ. Хімічна спорідненість РЗМ до кисню дуже висока.

Активність кисню при введенні в метал РЗМ різко знижується, проте вміст кисню (у вигляді включень) змінюється мало. Це пояснюється тим, що оксиди РЗМ, що утворюються, є дрібними, тугоплавкими і дуже щільними включеннями. Щільність включень, що утворюються, порівнянна з щільністю рідкої сталі, тому вони не спливають (іноді в нижній частині злитка виявляються скупчення важких оксидів РЗМ).

ЛЗМ і РЗМ дуже активно взаємодіють зі всіма домішками металу, зокрема з вуглецем, сіркою і розчиненими в металі газами (киснем, азотом, воднем). При використанні ЛЗМ і РЗМ враховують їх високу хімічну спорідненість до кисню і сірки, зокрема те, що хімічна спорідненість до кисню ЛЗМ і РЗМ вища, ніж до сірки. Температура плавлення сульфідів РЗМ близько 2000 °С, і вони, так само як оксиди РЗМ, розташовуються при кристалізації не по краях зерна, а самі є центрами кристалізації і розташовуються в центрі зерна. Тим самим їх негативний вплив на властивості сталі зводиться до мінімуму.

Умови проведення операції розкислювання при плавці сталі в таких крупних відкритих агрегатах, як конвертер, мартенівська або електропід, несприятливі, оскільки крім кисню, розчиненого в рідкому металі, з розкислювачами у момент їх введення в метал взаємодіє кисень газової фази.

Для зниження чаду розкислювачів і отримання сталі строго певного складу застосовують ряд технологічних прийомів:

1. Вводять розкислювачі різного складу: а) у чистому вигляді (металевий марганець, металевий алюміній); б) у вигляді сплавів розкислювача із залізом або сплавів декількох розкислювачів.

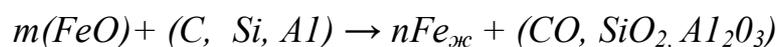
2.Змінюють місце введення розкислювачів: а) безпосередньо у плавильний агрегат (піч, конвертер); б) у струмінь металу, що витікає з плавильного агрегату; у) в глиб металу в сталеразливочном ковші; г) у струмінь металу, що витікає із сталерозливального ковша у виливницю або кристалізатор установки безперервного розливання; д) у ківш, поміщений у вакуумну камеру, і ін.

3.Вводять розкислювачі в різному вигляді і стані: а) тверді (у вигляді шматків феросплавів розміром до 200 мм); б) рідкі (після попереднього розплавлення в спеціальній печі); в) порошкоподібні (при вдуванні порошку в метал струменем інертного газу); г) у вигляді спеціального дроту, що подається в глиб металу з певною швидкістю; д) у вигляді «куль», які за допомогою спеціального пристрою «вистрілюють» в глиб металу; е) у вигляді заздалегідь підготовлених композиційних блоків і ін.

**Дифузійне розкислювання** засноване на використанні закону розподілу. Оскільки кисень досить добре розчиняється і в шлаку, і в металі, можна прийняти, що за відсутності кипіння відношення активності кисню в металі і шлаку при постійній температурі є постійним:

$$L_O = a_{(FeO)} / a_{[O]} ,$$

звідси  $a_{[O]} = a_{(FeO)} / L_O$ . Таким чином, розкислюючи шлак (знижуючи)  $a_{(FeO)}$ , добиваються розкислювання металу. Як розкислювачі, що вводяться в шлак, використовують (у вигляді чистих матеріалів або у складі різних відновних сумішей) кокс, електродний бій, феросиліцій, алюміній і ін.:



При зниженні  $(FeO)$  зменшується  $a_{[O]}$ , оскільки кисень з металу дифундує в шлак (тому спосіб розкислювання і названий дифузійним).

Даний метод розкислювання дозволяє отримати менш забруднену включеннями сталь і підвищити ступінь використання таких легковідновлюваних (з шлаку) домішок, як марганець, хром, ванадій і тому подібне. Проте в агрегатах з окислювальною атмосферою використання цього методу нераціональне, оскільки основна частка відновних сумішей, що

вводяться на шлак, не витрачається на відновлення оксидів заліза шлаку, а під впливом окислювальної атмосфери оксидується.

Крім того, доводиться враховувати, що дифузія — процес повільний, тобто дана операція тривала і призводить до відповідного зниження продуктивності агрегату. При цьому падає стійкість вогнетривкої кладки.

**Розкислювання при обробці металу синтетичними шлаками** відбувається в тому випадку, якщо активність оксидів заліза в даних шлаках дуже мала. Активність кисню в металі, як і при дифузійному розкислюванні, знижується зі зменшенням активності кисню в шлаку:  $a_{[O]} = a_{(FeO)} / L_0$ .

При обробці синтетичними шлаками при випуску металу в ківш з конвертера або печі добиваються можливо повнішого перемішування металу зі шлаком. Обов'язковою вимогою, яку пред'являють в цих випадках до шлаку, є відсутність в ньому оксидів заліза ( $a_{(FeO)} = 0$ ). Для обробки металу використовують зазвичай високоосновні шлаки. При обробці металу такими шлаками створюються сприятливі умови і для десульфурзації, і для зниження окисленості металу.

**Розкислювання при обробці металу вакуумом** зводиться до зсуву рівноваги реакції  $[C] + [O] = CO_2$  зрушується у бік утворення монооксиду вуглецю; константа рівноваги цієї реакції  $K_C = p_{CO} / a_{[C]} a_{[O]}$ . Із зниженням  $p_{CO}$  розкислювальна дія вуглецю зростає. Цей метод розкислювання називають також вакуумно-вуглецевим або просто вуглецевим розкислюванням. Із значення константи рівноваги  $K_C$  витікає, що  $a_{[O]} = (1 / K_C) \cdot (p_{CO} / a_{[C]})$ . Перевагою цього методу є те, що кисень видаляється у вигляді  $CO$  в газову фазу і ніяких забруднень (оксидних включень) в металі не залишається.

Для організації **електрохімічного розкислювання** використовують електрохімічний осередок з твердим оксидним електролітом. Якщо рідкий метал є катодом, то на межі розділу рідкий метал — твердий електроліт розчинений в металі кисень іонізується:  $[O] + 2\bar{e} \rightarrow O^{2-}$  і під дією електричного поля упроводжується в кристалічну решітку твердого електроліту. Пройшовши крізь твердий електроліт, аніони кисню

розряджаються, віддаючи електрони аноду на межі його з твердим електролітом:  $O^{2-} \rightarrow O + 2\bar{e}$ ; далі відбувається молізація кисню:  $O + O > O_2$ . Перевага даного методу полягає в тому, що не відбувається забруднення металу продуктами розкислювання. Недоліком є те, що процес цей повільний, при окислювальній атмосфері в агрегаті інтенсивність переходу кисню з атмосфери в метал вище за інтенсивність його відведення і видалення.

### 9.5. 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 як шихтові матеріали використовують чавун, отриманий з руд, що містить легуючі домішки. Такі чавуни називають природнолегованими. Так у складі залізняку Орсько-халіловського родовища міститься значна кількість хрому і нікелю. При переплавці цих руд в доменних печах отримують чавун, що містить  $< 3\% Cr$  і  $0,7\text{—}0,9 Ni$ . Відомо також Кремиковське родовище залізняку в Болгарії. У складі цих 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 ( $C, Mn, Si, S, P$ ). По ступеню розчинності в залізі легуючі добавки можна розділити на групи:

1. Метали, повністю розчинні в залізі, —  $Al, Ce, Mn, Cr, Ni, V, Cu, Co, Si, Ti, Sb, Be$ .
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, S, P, N, As, Se, B*.

Ряд легуючих елементів утворює в залізі розчини, близькі до ідеальних. Це *Mn, Co, Ni, C<sub>2</sub>, 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) середньолеговані; 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 маса матеріалів, що вводяться при легуванні, значно більше і з'являється небезпека надмірного охолодження плавки. У зв'язку з цим сталі цих груп виплавляють або в звичайних агрегатах, але за умови розплавлення і нагріву легуючих добавок в спеціальному допоміжному агрегаті, або в дугових або плазмових печах з введенням легуючих добавок в піч і подальшим підігрівом металу, або з використанням спеціальних агрегатів: ковшів, що підігріваються, або конвертерів з аргоно-кисневим або киснево-вакуумним продуванням. В даному випадку при проведенні розрахунків, пов'язаних з введенням легуючих добавок, необхідно враховувати кількість тепла, яке виділяється або поглинається при утворенні розчину.

Зазвичай легуючі добавки вводять в метал або у вигляді чистих матеріалів (бруски нікелю, міді, алюмінію, шматки сірки, графітовий порошок і

так далі), або у вигляді сплавів із залізом (феромарганець, феросиліцій, ферофосфор, ферованадій і т. п.). Засвоєння легуючого елемента, введеного у вигляді сплаву із залізом, декілька вище, проте необхідно враховувати, що при цьому зростає маса холодних матеріалів, що вводяться в метал.

Легуючі добавки — дорогі домішки, тому вартість легованої сталі висока. Проте виробництво легованої сталі економічно виправдане із-за набуття особливих властивостей сталі і забезпечення можливості зменшити масу металевих конструкцій, підвищити їх довговічність і надійність. Враховуючи 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 відходів легованої сталі). Алюміній, титан, кремній при переплавці майже не зберігаються у відходах, проте такі легуючі домішки, як нікель, кобальт, мідь, молібден, вдається при переплавці використовувати повністю. Такі домішки, як марганець, хром, вольфрам, ванадій, при переплавці можна використовувати, якщо вести плавку без окислення.

### **Питання з теми для самостійного вивчення та осмислення**

1. *В чому полягають особливості оксидації вуглецю?*
2. *Надайте термодинамічну оцінку реакцій окислення кремнію, марганцю та інших елементів.*
3. *Охарактеризуйте неметалеві включення в сталі і основні методи вилучення їх з металу.*
4. *Яку технологічну операцію називають розкислюванням?*
5. *Основні методи розкислення сталі.*
6. *На які групи розділяють легуючі добавки в залежності від ступені розчинності в залізі?*
7. *Які існують марки легованої сталі за вмістом легуючих домішок?*

# Тема 11, 13С ОСНОВИ ТЕОРІЇ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ І ДЕФОСФОРАЦІЇ МЕТАЛУ

## Питання до вивчення

- 11.1 Джерела надходження сірки та фосфору в металургійні агрегати та їх вплив на якість металу.
- 11.2 Термодинамічні умови переводу сірки і фосфору з металу в шлакову фазу.
- 11.3 Умови десульфурації чавуну в доменній печі.
  - 11.3.1 Позапічна десульфурація чавуну.
- 11.4 Дефосфорація чавуну.

### 11.1 Джерела надходження сірки та фосфору в металургійні агрегати

В доменну піч сірка потрапляє у вигляді декількох сполук. В руді і флюсі вона знаходиться у вигляді піриту ( $FeS_2$ ), іноді – сульфатів ( $BaSO_4$ ,  $CaSO_4$ ), в агломераті у вигляді сульфїду феруму ( $FeS$ ), а в офлюсованих агломератах – сульфїду кальцію ( $CaS$ ). Зазвичай основна частина сірки, особливо на заводах Півдня, вноситься в піч коксом. В ньому сірка знаходиться, головним чином, у вигляді так званої органічної сірки, тобто тієї, що входить до складу органічної маси, і в невеликій кількості – в золі у вигляді сульфїдів і сульфатів.

В шихту доменних печей фосфор надходить в основному із золою коксу, пустою породою залізної руди, які містять деяку кількість  $P_2O_5$ .

В процесі доменної плавки увесь фосфор відновлюється.

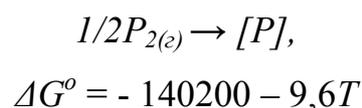
До основних джерел надходження сірки і фосфору в сталеплавильні агрегати відноситься шихта, і перш за все весь чавун. Деяка кількість сірки і фосфору міститься в сталевому ломі і, особливо, замасленій сталевій стружці.

Сірка має необмежену розчинність у рідкому залізі та обмежену в твердому. Гранична розчинність сірки в  $\gamma$ -Fe при  $1365^{\circ}C$  становить 0,05%, а

при  $1000^{\circ}\text{C}$  – 0,013%. В  $\alpha\text{-Fe}$  розчинність сірки знижується до 0,002-0,003% при кімнатній температурі. При кристалізації сталі по межі зерен виділяють-ся застигли в останню чергу сульфід феруму. Ферум і сульфід феруму утворюють низькоплавку евтектику (температура плавлення  $988^{\circ}\text{C}$ ), яка у присутності кисню через утворення окисульфідів плавиться за ще нижчих температур. Міжзеренні прошарки (зазвичай на мікрошліфі вони мають вигляд ниток) фази, багаті на сірку, при нагріванні металу перед прокаткою чи ковкою розм'якшуються, і сталь втрачає свої властивості, відбувається руйнація металу (*червоноламкість*<sup>1</sup>). Червоноламкість особливо сильно проявляється у литій сталі (у вигляді розривів та тріщин) через те, що сільфід та окисульфід у цьому випадку скопичуються на межах первинних зерен. Якщо сталь хоча б однократно піддавалася гарячій деформації, то внаслідок подрібнення зерна і утворення під час деформації нових зерен червоноламкість проявляється у значно меншій степені. Проте і в цьому випадку прагнуть отримувати в сталі мінімальний вміст сірки, через те, що шкідливий вплив сірки на механічні властивості (зокрема, на ударну в'язкість) особливо у напрямку, поперечному вісі прокатки або кування.

Для ряду конструкційних сталей основні навантаження припадають на подовжній, а не поперечний напрямок. Для цих сталей такого низького (<0,003%) вмісту сірки не потребується. Для ряду марок сталі (в автомобілебудуванні, машинобудуванні) для забезпечення високої оброблюваності вміст сірки регламентовано до 0,02-0,08%.

Фосфор розчиняється у залізі в значній кількості. Під час розчинення фосфору виділяється деяка кількість тепла



Фосфор зазвичай є шкідливою домішкою в металі, й проведенню операції його видалення приділяється велика увага. Шкідливий вплив фосфору

---

<sup>1</sup> Вуглецева сталь набуває яскраво-червоного кольору при температурі 900-1000°C (колір гартування). Причиною червоноламкості може бути також підвищений (більше 0,4-0,5%) вміст міді; за високих температур можуть також утворюватися місцеві скупчення структурно-вільної міді, внаслідок чого при деформації металу можуть виникати поверхневі надриви та тріщини

визначається наступним:

а) значно розширяється двохфазна область між лініями ліквідус і солідус, внаслідок чого при кристалізації зливка або відливки виникає сильна первинна ліквіація, а також значно звужується  $\gamma$ -область, що полегшує розвиток сегрегації і в твердому стані;

б) через відносно малу швидкість дифузії фосфору в  $\alpha$ - та  $\gamma$ -твердих розчинах утворена неоднорідність погано усувається методами термічної обробки (особливо у литій сталі, яка ще не піддана пластичній деформації).

Крихкі прошарки, багаті на фосфор, що розташовуються у міжзеренному просторі, знижують пластичні властивості металу, особливо за низьких температур (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 у деяких марках – 0,030%. У високоякісній сталі вміст фосфору не повинен бути більше 0,020%.

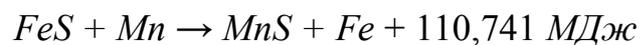
В шихту сталеплавильних печей фосфор переходить в основному з чавуну (пуста порода залізної руди завжди містить якусь кількість  $P_2O_5$ , і в процесі доменної плавки весь фосфор відновлюється). Деяка кількість фосфору може потрапити в шихту із брухту, а також феросплавів. Залежно від вмісту фосфору звичайні переробні чавуни поділяють на клас А – чавун, що містить  $\leq 0,15\% P$ , клас Б –  $\leq 0,20\% P$  і клас В –  $\leq 0,30\% P$ . Якісна сталь має містити  $< 0,040\% P$ , високоякісна – 0,010-0,020%  $P$  та нижче. Операція видалення фосфору називається знефосфоренням або дефосфорацією.

## 11.2 Термодинамічні умови переводу сірки і фосфору з металу в шлакову фазу

З термодинамічних закономірностей виходить, що повнота переходу сірки із сульфїду феруму в сульфїди кальцію, магнію та марганцю визначається

співвідношенням між величинами хімічної спорідненості феруму, марганцю, магнію і кальцію до сірки. Про міцність сульфідів, як і про міцність оксидів, можна судити за пружністю їх дисоціації, тобто за рівноважним парціальним тиском пари сірки над сульфідом.

За зменшенням величини пружності дисоціації сульфідів розташовуються в наступному порядку:  $FeS$ ,  $MnS$ ,  $MgS$ ,  $Na_2S$ ,  $CaS$ . Тому всі елементи, сульфідів яких розташовані в цьому ряду праворуч феруму, будуть відбирати сірку в сульфіді феруму за реакціями типу:



Магній і кальцій є сильнішим десульфуратором, ніж марганець. Проте в умовах доменної печі у вільному вигляді магній і кальцій бути не можуть, тому реакції десульфурзації здійснюються за рахунок магnezії і вапна.

В сталеплавильних агрегатах для видалення сірки використовують  $Mn$ ,  $Mg$ ,  $Na$ ,  $Ca$ , а також РЗМ, наприклад, церій. Всі ці елементи використовують на практиці: натрій – у вигляді соди під час позадоменної десульфурзації чавуну; магній – у чистому вигляді або як сплави (лігатури) з іншими металами при модифікуванні чавуну, призначеного для лиття, а також при десульфурзації переробного чавуну (у тих випадках, коли треба мати чисту шихту); кальцій – іноді у вигляді сплавів з іншими металами, а частіше у вигляді вапна ( $CaO$ ) або вапняку ( $CaCO_3$ ); марганець - у вигляді сплавів марганцю із залізом, а також у вигляді марганцевої руди.

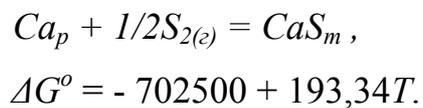
Дуже сильну хімічну спорідненість до сірки мають РЗМ.

Найдешевшим і доступним десульфуратором є вапно (або вапняк). Взаємодія між вапном  $CaO$ , розчиненим в шлаку, та сіркою, розчиненою в металі, може бути представлена як: 1) перехід сірки з металу в шлак та взаємодія сірки і  $CaO$  в шлаку  $(FeS) + (CaO) = (CaS) + (FeO)$ ; 2) взаємодія на межі метал-шлак  $Fe+[S]+(CaO) = (CaS) (FeO)$ ,  $K = a_{(CaS)} a_{(FeO)} / a_{[S]} \cdot a_{(CaO)}$  або  $a_{[S]} = a_{(CaS)} a_{(FeO)} / K \cdot a_{(CaO)}$ .

Чим вище в шлаку активність  $CaO$  та нижче активність  $FeO$  та сірки, тим менше залишається сірки у металі.

Для характеристики здібності шлаку «добувати» з металу сірку часто використовують простіший вираз:  $L_s = (S)/[S]$ . Величину  $L_s$  називають зазвичай коефіцієнтом розподілу сірки, маючи на увазі, що сірка добре розчиняється і в металі, і в основному шлаку, тобто у даному випадку можуть бути використані твердження закону розподілу. При підвищенні температури значення  $L_s$  зазвичай зростає, через те, що при цьому поліпшується розчинення часточок вапна, суспендованих у шлаку, а також прискорюється процес дифузії сірки з об'єму металу до поверхні метал-шлак.

Сполука  $CaS$  дуже міцна. Зміна енергії Гіббса при утворенні  $CaS$  становить:



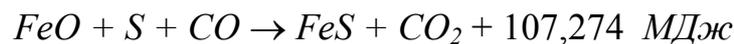
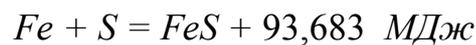
Практично сірка, що перейшла з металу до основного шлаку, назад зі шлаку в метал не переходить (якщо шлак має достатню основність). У кислих шлаках активність  $CaO$  дуже мала і в них сірка з металу не переходить.

Підвищити степінь десульфурації (збільшити співвідношення  $(S)/[S]$ ) можна двома способами: підвищити основність шлаку або понизити його окисленість. Під час ведення плавки в оксидаційних умовах отримати мало окислений шлак (низькі значення  $a_{(FeO)}$ ) важко, тому значення коефіцієнту розподілу сірки, що досягаються за цих умов, зазвичай малі ( $L_s \leq 10$ ).

### 11. 3 Умови десульфурації чавуну в доменній печі

Основна частина сірки вноситься у піч коксом, де вона знаходиться, головним чином, у вигляді органічної сірки і, в незначній кількості, в золі - у вигляді сульфідів і сульфатів. Сірка, що надходить в піч, розподіляється між чавуном, шлаком і газом. Кількості її достатньо для повного насичення нею чавуну, котрий при температурі 1000-1500<sup>0</sup>C може розчиняти до 0,9% S, в той час, як під час випуску з печі в чавуні допускається 0,015-0,05% S.

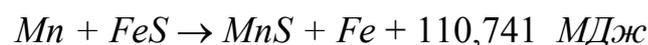
Близько половини сірки коксу переходить в газ ще до приходу коксу на рівень фурм. Та частина, що залишилась, окислюється на фурмах до  $SO_2$ , а піднімаючись з газом вгору, поновлюється до елементарної сірки. Відновлена вище рівня фурм сірка інтенсивно взаємодіє з чавуном і оксидами шлаку, утворюючи  $FeS$ ,  $MnS$ ,  $MgS$ ,  $CaS$ :



Сірка, яку уловила шихта, опускається донизу, тобто частина сірки циркулює в печі, а частина - у вигляді  $SO_2$  та  $H_2S$  залишає піч з колошниковим газом.

В залежності від умов плавки та виду виплавляемого чавуну з газами може уноситися від 2 до 50% сірки. При зниженні витрати коксу винос сірки з газами зменшується. Сірка, що залишається в печі, розподіляється між чавуном і шлаком. Для зниження вмісту сірки в чавуні необхідно забезпечити найповніший переведення її зі сульфїду заліза в сульфїди кальція, магнія.

В порядку убунання пружності дисоціації сульфїди розташовуються так:  $FeS$ ,  $MnS$ ,  $MgS$ ,  $Na_2S$ ,  $CaS$ . Всі елементи, розташовані праворуч заліза, відбирають сірку в сірчастого заліза:



$FeS + CaO \rightarrow FeO + CaS + 2,956 \text{ МДж}$  - це основна реакція десульфуратії при проходженні крапель чавуну крізь шар шлаку.

Константа рівноваги цієї реакції

$$K = \frac{(CaS) \cdot (FeO)}{(CaO) \cdot [FeS]}$$

Розглянемо умови переходу сірки з чавуну в шлак та отримання чавуну з низьким вмістом сірки. Назвемо відношення вмісту сірки в шлакові і металі коефіцієнтом розподілу сірки  $L_s$

$$L_s = \frac{(S)}{[S]} = \frac{(CaS)}{[FeS]}$$

Виходячи з вище наведеного

$$L_s = K \frac{(CaO)}{(FeS)}$$

Вміст сірки в чавуні визначається формулою, яку запропонував професор С.Т.Ростовцев [4]:

$$[S] = \frac{S_{ocm.}}{L_s n + 1}$$

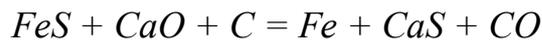
де  $[S]$  - вміст сірки в чавуні, ;

$S_{ocm.}$  - кількість сірки, що залишається в печі, кг на 100 кг чавуну;

$n$  - відносна кількість шлаку.

Підвищення основності збільшує в шлакові відносну кількість  $CaO$ , що утворює з сіркою  $CaS$ , і таким чином викликає підвищення коефіцієнту розподілу сірки  $L_s$ .

Умовою успішного переходу сірки в шлак є повніше відновлення  $FeO$ :



В кінцевому шлакові найчастіше міститься 0,3-0,7%  $FeO$ . Збільшення вмісту  $MgO$  в шлаках до 6-8%, покращання їх фізичних властивостей сприяє процесу десульфурації.

Для поліпшення контакту чавуну зі шлаком збільшують відстань між рівнями чавунної та шлакової льоток і число випусків чавуну. В цьому випадку менше відпрацьовується «верхнього» шлаку, а його сіркопоглинальна здатність використовується повніше при випуску разом з чавуном. Знесірчення продовжується в процесі випуску чавуну і «нижнього» шлаку.

Боротьба із сіркою збільшенням виходу шлаку малоефективна. Найчастіше сіркопоглинальна здатність шлаку використовується на 30-60%, тому є ще великі резерви поліпшення знесірчення та зниження кількості шлаку на одиницю чавуну.

Умовами для цього є:

1. Зменшення приходу сірки в піч в результаті зниження витрат коксу (застосування багатого залізом офлюсованої шихти, природного газу, високонагрітого дуття), зниження вмісту в ньому сірки, видалення сірки з руд при окускуванні.

2. Отримання шлаку високої сіркопоглинальної здатності (оптимальні основність, в'язкість, вміст магnezії, достатньо високий нагрів).
3. Рівний хід печі з високим нагрівом горну, коли в горн надходять добре підготовані матеріали і в шлакові залишається невеликий вміст  $FeO$ .

### 11.3.1 Позапічна десульфурація чавуну

Позадоменна десульфурація застосовується в наступних випадках:

1. При роботі на кислих шлаках.
2. Виправлення окремих плавок та доведення вмісту сірки до потрібних меж.
3. Отримання низькосірчастих чавунів (0,008-0,009%  $S$ ) для виплавки високоякісної сталі.

Процес позадоменного знесірчення чавуну підпорядковується тим же термодинамічним закономірностям, що й процес знесірчення в доменній печі.

Елементи, що утворюють прочніші сульфідні, ніж  $Fe$  ( $Mn$ ,  $Mg$ ,  $Na$ ,  $Ca$ ), будуть відбирати сірку в заліза і тим енергичніше, чим нижча пружність дисоціації його сульфиду.

Нині магній (при введенні якого в чавун забезпечується добрий контакт десульфуратора з металом) використовують у вигляді зливків та гранул. Зливки магнію покривають вогнетривкою обмазкою для попередження передчасного випаровування магнію. Гранульований магній через спеціальну фурму вводять стислим повітрям в ківш із чавуном.

При витраті магнію 0,7-1,0  $kg/t$  чавуну ступінь десульфурації досягає 0,003-0,002 %  $S$ . Ступінь використання магнію складає 4—65%, за 60-80с вміст сірки в чавуні знижується до 0,005%.

Десульфурацію металу можна здійснювати у ковші за допомогою синтетичних шлаків з високою активністю  $CaO$ . Шлак виплавляють в окремому агрегаті. З метою зниження температури плавлення до складу шлаку вводять ряд компонентів (насамперед  $Al_2O_3$ ). Основною вимогою до хімічного складу такого шлаку є відсутність оксидів феруму. Задовільні результати до

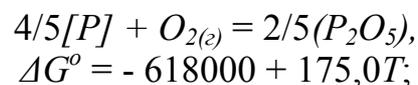
десульфурації під час обробки металу синтетичним шлаком отримуються у тому випадку, якщо вдається при випуску металу в ківш повністю відсікти (не допустити попадання) той шлак, що був в агрегаті у кінці плавки і який містить велику кількість оксидів феруму. Для збільшення поверхні контакту металу і шлаку, а також степеня перемішування випуск металу в ківш, до якого спочатку залитий рідкий синтетичний шлак, намагаються організувати з великої висоти. Якщо умови не дозволяють встановити окремий агрегат для приготування рідкого шлаку, то у ківш перед випуском закидають суміш з твердих вапна  $CaO$  та плавикового шпату  $CaF_2$ . Витрата такої суміші не може бути значною через можливість охолодження металу, проте навіть невелика кількість суміші (до 1% від маси металу) призводить до помітного зменшення вмісту сірки.

Інтенсивне перемішування металу зі шлаком під час випуску продовжується декілька хвилин, протягом яких метал випускають у ківш, тому десульфуруюча здатність шлаку, що знаходиться у ковші, при цьому повністю не використовується.

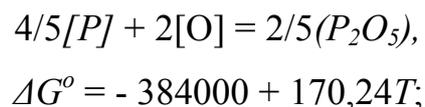
#### 11.4 Дефосфорація металу

Оксидація розчиненого в металі фосфору може відбуватися внаслідок взаємодії його з киснем:

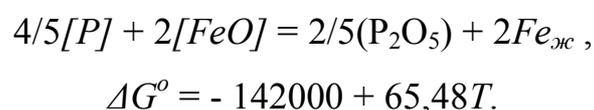
а) газової фази



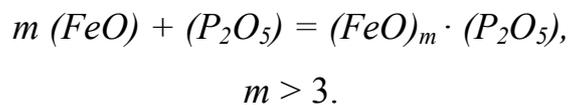
б) розчиненим у металі



в) що міститься в оксидах феруму зі шлаку



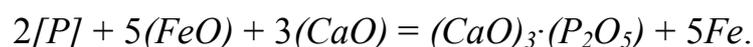
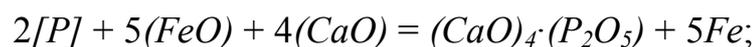
У всіх випадках оксидація розчиненого у металі фосфору супроводжується виділенням тепла. Під час оксидації фосфору газоподібним оксисеном виділяється значна кількість тепла. У деяких процесах, пов'язаних з переробкою фосфористих чавунів (наприклад, у томасівському процесі, за рахунок тепла від оксидації фосфору відбувається нагрівання металу. Підвищення окисленості шлаку сприяє процесам оксидації фосфору, і, навпаки, зниження активності оксидів заліза у шлаку утруднює перебіг цих процесів. Наведені вище значення  $\Delta G^\circ$  отримані для чистих залізистих шлаків. При відносно низькій температурі деяка кількість фосфору може видалятися із сильно залізистими шлаками. При цьому утворюються фосфати феруму:



Можуть утворюватися також такі фосфати феруму, як  $(Fe_2O_3) \cdot (P_2O_5)$  та  $(Fe_2O_3)_2 \cdot (P_2O_5)$ . Проте за високих температур ці сполуки нетривкі та фосфор переходить знов у метал.

Присутність у металі підвищеної кількості домішок, що легко оксидуються (*Si*, *Mn*, *C* та інш.) утруднює процес видалення фосфору через те, що домішки взаємодіють з оксидами феруму та окисленість шлаку знижується.

Для видалення фосфору із металу та утримання його у шлаку необхідно знизити активність  $P_2O_5$  у шлаку. Цього можна досягти при наведенні основного шлаку домішками вапна (або вапняку). Основна складова вапна  $CaO$  взаємодіє з  $P_2O_5$  та утворює міцні сполуки типу  $(CaO)_4 \cdot (P_2O_5)$  або  $(CaO)_3 \cdot (P_2O_5)$ . При взаємодії металу зі шлаком, який містить оксиди феруму та кальцію, відбувається перебіг реакцій:



При продуванні ванни киснем частина феруму оксидується та оксиди феруму, що утворюються (також при наявності основного шлаку), взаємодіють із фосфором. Підсумкові реакції можна записати у вигляді:





Для характеристики дефосфоруючої здатності шлаку використовують також простіші співвідношення:  $(P_2O_5)/ [P]^2$ ,  $(P_2O_5)/ [P]$  або  $(P)/ [P]$ . Зростання цієї величини свідчить про підвищення дефосфоруючої здатності шлаку.

Оксид  $FeO$  відіграє в процесі дефосфорації подвійну роль: з однієї сторони – як окисник, а з другої – основа, що зв'язує  $P_2O_5$  у сполуку типу  $(FeO)_m \cdot (P_2O_5)$ .

Видалення фосфору забезпечується протіканням реакції за участю  $CaO$ , тому остаточний результат залежить від активності  $CaO$  у шлаку (від основності шлаку, розрахованій з урахуванням всіх компонентів шлаку). Оскільки між фосфором, що міститься у металі і шлаку, досить швидко досягається стан, близький до рівноважного, добитися отримання в кінці плавки низького вмісту фосфору можна, збільшуючи також масу шлаку.

Основні умови проведення процесу дефосфорації є:

- 1) наявність оксидативної атмосфери і відповідно оксидативного шлаку, висока активність оксидів феруму зі шлаку (у шлаку має бути багато  $FeO$ );
- 2) високі основність шлаку і активність  $CaO$  у шлаку (у шлаку має бути багато  $CaO$  і мало  $SiO_2$ );
- 3) швидке формування залізо-вапняного шлаку;
- 4) відносно низька температура (особливо за середніх і високих концентраціях вуглецю);
- 5) можливе більш раннє формування активного рідкорухливого шлаку, для чого приймають заходи щодо перемішування ванни, додають в шлак домішки для його розрідження і т.інш.;
- 6) оновлення шлаку (скочування його з подальшим наведенням нового, такого, що не містить фосфор).

**Питання з теми**  
**для самостійного вивчення та осмислення**

1. *Охарактеризуйте вплив сірки та фосфору на якість металу.*
2. *Проаналізуйте, як розташовуються метали в залежності від пружності дисоціації сульфідів (в порядку зростання).*
3. *Напишіть основну реакцію десульфурації чавуну.*
4. *Проаналізуйте умови дефосфорації металу.*

## Тема 12, 14С ОСНОВИ ТЕОРІЇ ГОРІННЯ

### Питання до вивчення:

- 12.1 Загальна характеристика процесів горіння.
- 12.2 Загальні термодинамічні закономірності реакцій горіння в системі вуглець-кисень.
- 12.3 Загальні термодинамічні закономірності реакцій горіння в системах: водень-кисень та вуглець-водень-кисень

### 12.1 Загальна характеристика процесів горіння

Перебіг металургійних процесів відбувається за високих температур, утворюваних в печах 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.

В доменній печі, що працює на твердому та газоподібному паливі (кокс, ПВП, природний газ), в результаті вдування підігрітого повітря перед фурмами утворюються окремі осередки горіння, які більш-менш близько сходяться по окружності горну. Згідно законів рівноваги, єдиний остаточний продукт горіння вуглецю в доменній печі є  $CO$ .

Оскільки кінцевим продуктом згорання вуглецю в доменній печі є  $CO$ , то з одного об'єму  $O_2$  утворюється два об'єми  $CO$  ( $2C + O_2 \rightarrow 2CO$  або  $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ ). Тому із 100 об'ємів сухого повітря, що містить 79%  $N_2$ ; 21%  $O_2$  об'ємних буде одержано 79 об'ємів  $N_2$  (нейтральних) і 42 об'єми  $CO$ , тобто всього 121 об'єм газу на виході з окислювальної зони газ буде мати склад:

$$42/121 \cdot 100 = 34,7 \% CO$$

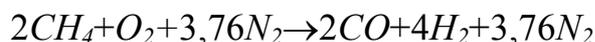
$$79/121 \cdot 100 = 65,3 \% N_2$$

Атмосферне дуття завжди містить вологу або природну, або додаткову. В результаті кількість газу зменшується, вміст  $CO$  і  $H_2$  в газі зростає, а  $N_2$  знижується.

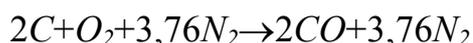
Збагачення дуття киснем веде також до підвищення вмісту  $CO$  і  $H_2$  в газі і зниження вмісту  $N_2$  при загальному зменшенні кількості утвореного газу на одиницю вуглецю.

Вуглеводеньвмісткі додачі до дуття (природний і коксовий газ, мазут) викликають підвищення кількості газу.

При атмосферному дутті

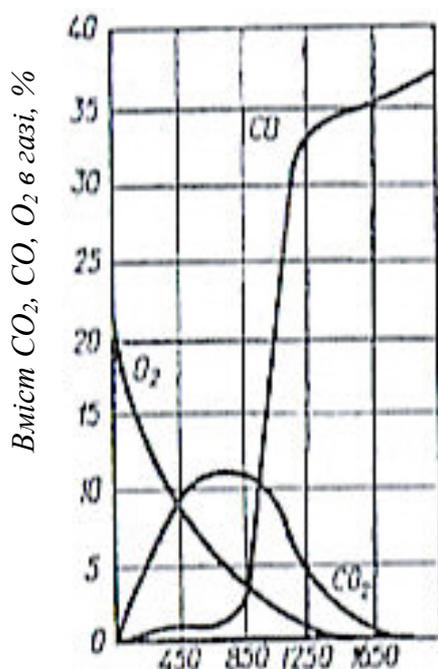


в порівнянні з



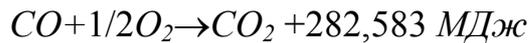
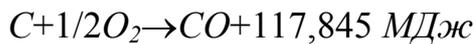
Внаслідок вміст  $CO$  і  $N_2$  знижується, а  $H_2$  зростає.

Вміст  $O_2$  по мірі віддалення від торця фурми безперервно зменшується внаслідок горіння  $C$  і догорання  $CO$  (рис.12.1):

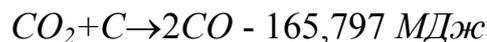


Відстань від торця фурми, мм

Рисунок 12.1 - Зміна складу газу по осі фурми без утворення зони «циркуляції»



При зменшенні вмісту кисню в газі відповідно зростає вміст  $CO_2$  і на деякій відстані від торця фурми воно досягає *max*, після чого вміст  $CO_2$  знижується до повного зникнення з газової фази. Зниження вмісту  $CO_2$  в газі супроводжується зростанням вмісту  $CO$ , що обумовлено реакцією



Таким чином кінцевим результатом горіння  $C$  в горні є  $CO$  (продукт неповного згорання  $C$ ).

Область, в якій відбувається газифікація вуглецю, називається окислювальною зоною (ОЗ).

ОЗ характеризується наявністю в газовій фазі вільних  $O_2$  і  $CO_2$ , чим відрізняється від всіх інших областей печі.

Межі ОЗ відповідає місце зникнення  $CO_2$  з газової фази. ОЗ ділять на дві частини: внутрішню 1 (рис.12.2), в газовій фазі якої присутній у вільному вигляді  $O_2$ , і зовнішню, в котрій відбувається окислення  $C$  раніше утвореною  $CO_2$ .

Місце, де вміст  $CO_2$  досягає *max*, називають фокусом горіння і характеризується найвищою температурою ( $1800-2000^\circ C$  і вище). При утворенні зони «циркуляції» внутрішня ОЗ практично співпадає з нею, а зовнішня виходить за межі зони «циркуляції».

Найбільш інтенсивно кисень витрачається поблизу торця фурми і в кінці зони циркуляції (рис.12.3).

В мартенівських печах, що працюють на газоподібному або рідкому паливі, процес горіння організується за принципом факелу.

Довжина факелу залежить від інтенсивності змішування горючого газу з повітрям. Стичні потоки, через їх турбулентність, розбиваються на безліч струменів, що переплітаються. Утворюється складна, сильно розвинена

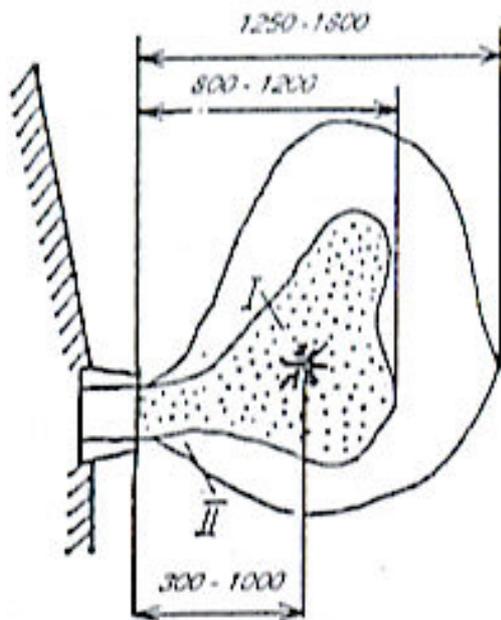


Рисунок 12.2 - Схема окислювальних зон перед фурмами доменної печі

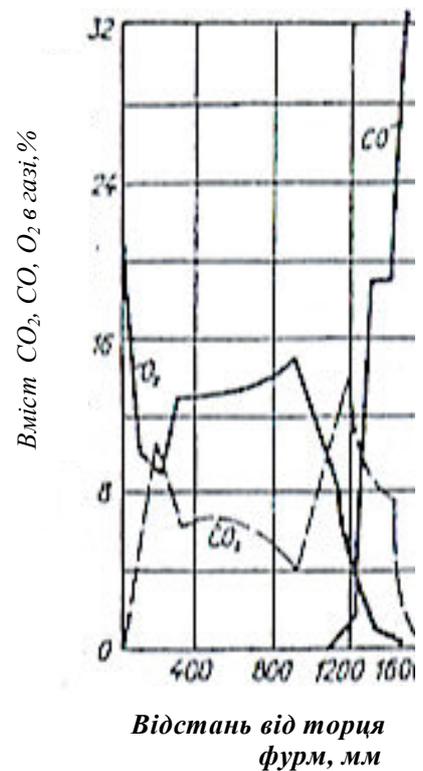


Рисунок 12.3 - Зміна складу газу осі фурми при утворенні зони «циркуляції»

поверхня зіткнення. Крізь цю поверхню відбувається взаємна дифузія газів у двох потоках, що дає гомогенну суміш. Змішання супроводжується хімічними реакціями горіння. Газова фаза у мартенівській печі, що має окисні властивості внаслідок присутності в ній  $CO_2$ ,  $H_2O$  та  $O_2$ , приймає активну участь у металургійних реакціях, зокрема, є одним з постачальників кисню, за рахунок якого відбувається окисація домішок у розплавленому металі.

У відповідності із важливою роллю процесів горіння у металургії нижче викладаються питання термодинаміки, механізму та кінетики горіння газоподібного і твердого палива. Термодинамічне дослідження пояснює закономірності горіння не тільки у вузькому сенсі цього слова, коли йдеться про процеси спалювання палива, але й у широкому розумінні «горіння», як взаємодії горючих речовин ( $C$ ,  $CO$ ,  $H_2$  та інш.) з киснем, через їх хімічну спорідненість. Розгляд термодинамічних характеристик реакцій горіння з цього

боку дозволяє користуватися ними як для визначення складу продуктів горіння, так і для оцінки відновних властивостей одних речовин ( $C$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ) і окисних властивостей інших речовин ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ).

## 12.2 Загальні термодинамічні закономірності реакцій горіння в системі вуглець-кисень

Процеси горіння вуглецю пов'язані з чотирма хімічними реакціями:



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

Перебіг третьої реакції на відміну від двох перших може відбуватися в обох напрямках. Тому являє практичну цікавість розгляд її як в прямому напрямку (горіння  $CO$  або догорання первинно утвореного оксиду вуглецю), так і в зворотному (дисоціація  $CO_2$ , що набуває значного розвитку за високих температур).

Оксид вуглецю за низьких температур дисоціює на вуглекислий газ та твердий вуглець, що випадає у вигляді сажі. За умови високих температур вуглекислий газ енергійно реагує з вуглецем, переходячи у  $CO$ . Ці перетворення виражаються рівнянням четвертої реакції.

Загальні термодинамічні закономірності, притаманні процесам горіння вуглецю, як найпростіше з'ясовуються за допомоги аналізу залежності величин  $\Delta G^\circ$  від температури для реакцій системи  $C - O$ .

Чисельні значення констант рівноваги можуть біти визначені експериментальним шляхом тільки для реакцій (12.3) та (12.4). Реакції неповного і повного горіння вуглецю (12.1, 12.2) у бік дисоціації оксидів вуглецю практично не відбуваються.

Для дослідження їх рівноваги використовують або теоретичний розрахунок, або надійніший побічний метод, заснований на підсумовуванні термодинамічних характеристик реакцій (12.3) та (12.4).

Значення  $\Delta G^\circ$  представлені на рис.12.4 у вигляді прямих  $\Delta G^\circ = \psi(T)$ .

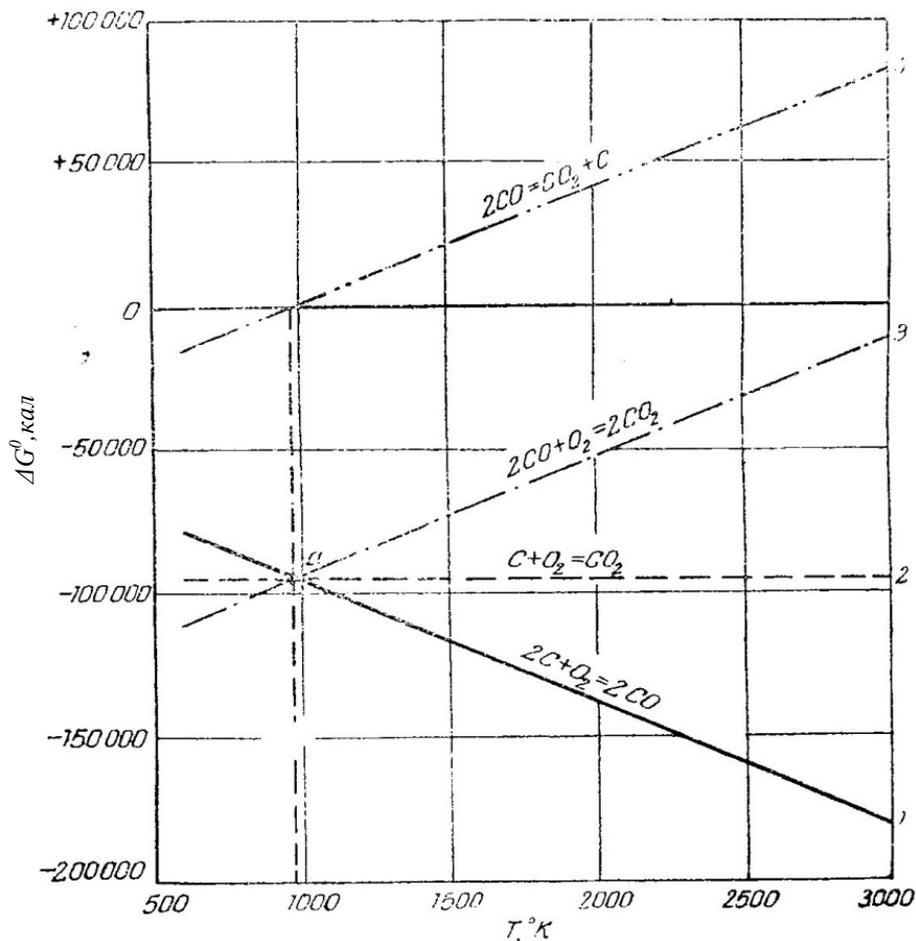


Рисунок 12.4 – Залежність величини  $\Delta G^\circ$  від температури для реакцій системи C-O

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

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

Зміни  $\Delta G^\circ$  у функції від T для реакції  $C + O_2 = CO_2$  ілюструються прямою 2, що має майже горизонтальний хід, з дуже слабким зниженням у

напрямку зростання температури.

Для реакції  $2CO + O_2 = 2CO_2$  залежність  $\Delta G^\circ$  від  $T$  зображується висхідною прямою 3. Отже, хімічна спорідненість оксиду вуглецю до оксисену з підвищенням температури падає.

Прямі 1, 2 і 3 пересікаються при  $978\text{ K}$  (точка  $a$ ). Праворуч точки пересікання пряма 1 проходить нижче двох інших. Це говорить про те, що в області високих температур перебіг реакції  $2C + O_2 = 2CO$  характеризується зниженням термодинамічного потенціала.

Ліворуч точки  $a$ , тобто при низьких температурах, найбільшими негативними значеннями  $\Delta G^\circ$  характеризується реакція  $2CO + O_2 = 2CO_2$ .

Результаті термодинамічного аналізу системи  $C - O$  свідчать про те, що у співвідношенні між стійкістю двох оксидів вуглецю – нижчого та вищого – спостерігається та ж загальна закономірність, яка властива багатьом системам. Із підвищенням температури  $CO$  стає все 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 по реакції (12.4) при низьких температурах. Внаслідок цього при достатній кількості вуглецю високотемпературні процеси горіння дають тільки один продукт –  $CO$ .

Процеси горіння можуть проводитися в умовах надлишку кисню або вуглецю.

Яким би шляхом не здійснювалися процеси горіння, які б проміжні реакції не приймали у них участі, кінцевий склад продуктів горіння буде регулюватися рівновагою реакцій:  $2CO + O_2 = 2CO_2$  та  $2CO = CO_2 + C$ .

Перша з них визначає результат у випадку надлишку кисню, друга – у випадку надлишку вуглецю.

При високих температурах горіння вуглецю в  $CO$  відбувається практично до повного використання кисню при відсутності надлишку останнього. Надлишок кисню призводить до догорання  $CO$  в  $CO_2$ , але повнота цього догорання залежить від температури, збільшуючись зі зниженням  $T$ .

При температурах, які існують у горні доменної печі, спалювання коксу дає практично чистий оксид вуглецю.

В результаті термодинамічного дослідження системи С – О можна сформулювати загальні висновки про напрямки процесів горіння.

За умови надлишку вуглецю і температур вище 1300 К єдиним продуктом горіння вуглецю є  $CO$ . Зі зниженням температури в газовій фазі зростає вміст  $CO_2$ , досягаючи ~40% при 970-980 К.

При надлишку кисню вуглець та оксид вуглецю згоряють повністю в  $CO_2$  аж до температур 1700-1800 К. При ще вищих температурах разом з  $CO_2$  утворюється (або частково переходить у продукти без догорання)  $CO$ . В області дуже високих температур

### 12.3 Загальні термодинамічні закономірності реакцій горіння в системах: водень-кисень та вуглець-водень-кисень

З усіх реакцій, що можливі в системі  $H - O$  та  $C - H - O$ , найважливішими з точки зору дослідження металургійних процесів є реакції:



Залежність  $\Delta G^0$  від  $T$  для реакцій  $2 H_2 + O_2 = 2H_2O$  та  $2CO + O_2 = 2CO_2$  ілюструється на рис.12.5 прямими 1 і 2, що перехрещуються при 1083 К.

Величинами  $\Delta G^0_{CO}$  і  $\Delta G^0_{H_2}$  вимірюється хімічна спорідненість  $CO$  і  $H_2$  до  $O_2$ . При 1083К оксид вуглецю і водень рівноцінні по спорідненості до кисню. В області температур нижче 1083К більша спорідненість до кисню властива оксиду вуглецю, вище 1083° К – водню.

Звідси витікає ряд практичних висновків. За допомогою значень  $\Delta G^0$  можна, наприклад, зіставити відновну здатність  $H_2$  і  $CO$  або окислювальну здатність  $H_2O$  і  $CO_2$ .

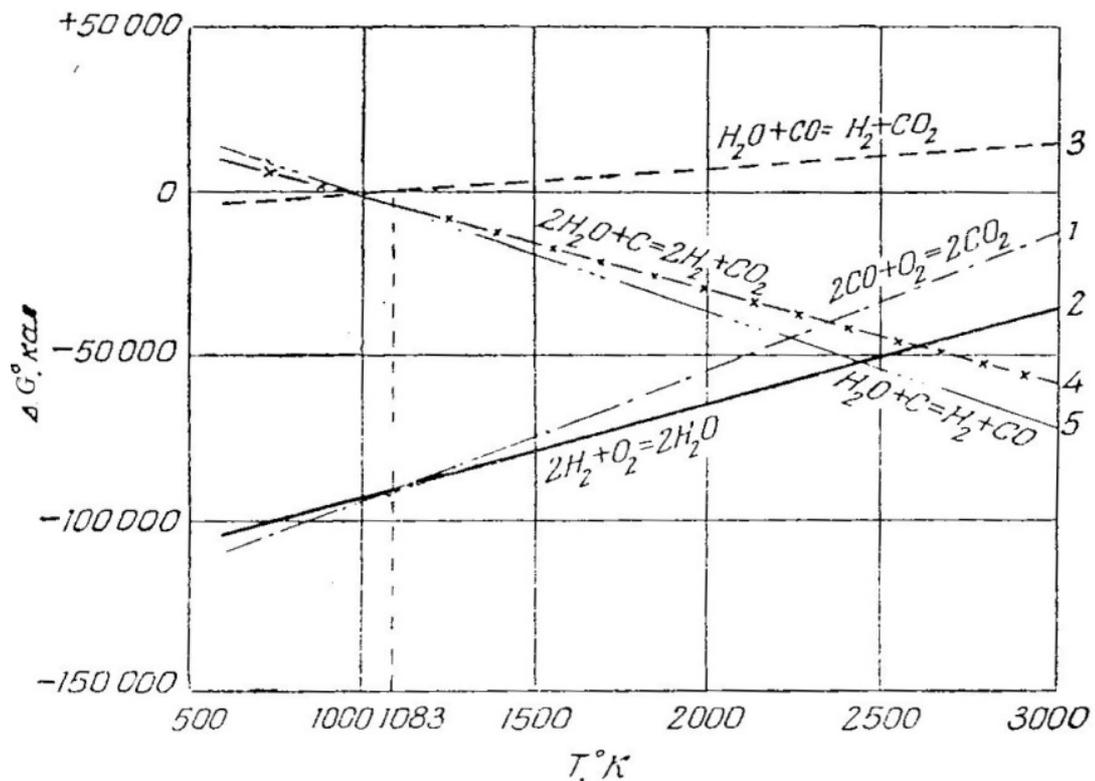


Рисунок 12.5 – Залежність величини  $\Delta G^0$  від температури для деяких реакцій системи  $H - O$  і  $C - H - O$

При температурах нижче  $1083K$  оксид вуглецю володіє вищою відновною здатністю, ніж водень, і дасть оксид  $CO_2$  із зниженою окислювальною здатністю в порівнянні з  $H_2O$ .

При температурах вище  $1083K$  сильнішим відновником є водень, а сильнішим окислювачем  $CO_2$ .

Необхідно мати на увазі, що зроблена оцінка базується на термодинамічних характеристиках і не може бути поширена на питання кінетики відновлення або окислення.

Підвищена відновна здатність практично означає, що рівновага реакції відновлення встановлюється з повнішим перетворенням початкового відновного газу ( $H_2$  або  $CO$ ) в його оксид ( $H_2O$  або  $CO_2$ ).

**Питання з теми**  
**для самостійного вивчення та осмислення**

- 1. Види палива і його функції в металургійних процесах.*
- 2. Розрахуйте вміст і склад газу, що утворюється в умовах відновлювальної плавки.*
- 3. Опишіть механізм процесів горіння в газових системах.*

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ

1. Жуховицкмі А.А., Шварцман Л.А. Краткий курс физической химии.- М.: Металлургия, 1988.- 363 с.
2. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. – М: Металлургия, 1988.- 462 с.
3. Кудрин В.А. Теория и технология производства стали. – М.: Мир, 2003.- 508 с.
4. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургиздат, 1956.- 516 с.
5. Готлиб А.Д. Доменный процесс. – М.: Металлургия, 1966.- 503 с.
6. Охотський В.Б., Костюлов О.Л., Сімонов В.К. та інш. Теорія металургійних процесів. – К., 1997.-507 с.
7. Теория металлургических процессов / Д.И.Рыжов, П.П.Арсентьев, В.В.Яковлев и др. – М.: Металлургия, 1989.- 302 с.

## НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Конспект лекцій з дисципліни «Теорія металургійних процесів» для студентів  
напряму 6.050401 – Металургія.

Укладач: Сафіна-Валуєва Л.О.

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2014р.  
Формат \_\_\_\_\_ Обсяг \_\_\_\_\_ др.арк.  
Тираж \_\_\_\_\_ прим. Заказ \_\_\_\_\_

51918, м.Дніпродзержинськ,  
вул. Дніпробудівська, 2.