

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. АБУ РАЙХАНА БЕРУНИ**

ФАКУЛЬТЕТ ГЕОЛОГИИ И ГОРНОГО ДЕЛА

На правах рукописи

УДК 669.111

МУРОДОВ БАХТИЁР

**ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В
МАРТЕНОВСКОЙ ПЕЧИ**

5А310301 «Металлургия» (черные металлы)

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание академической степени
МАГИСТРА**

**Научный
руководитель:**

д.х.н. проф. Ходжаев О.Ф.

Ташкент 2013

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.
3

Введение.....	
ГЛАВА I. Современное состояние и перспективы производства стали в мартеновской печи	
1.1. Структура мартеновского цеха.....	
1.2. Методы исследования физико-химических процессов, протекающих при выплавки стали.....	
1.3. Вспенивание шлаков при производстве стали в мартеновских печах.....	
1.4. Окисление углерода в мартеновском производстве.....	
1.5. Роль корольков металлов и развитие реакции окисления углерода.....	
1.6. Вторичное окисление металла, раскисление вне печи.....	
ГЛАВА II. Объекты и методика исследований.....	
2.1. Объекты исследований.....	
2.2. Методика исследований.....	
ГЛАВА III. Исследование поведения некоторых химических элементов в мартеновской печи.....	
3.1. Исследование реакции окисления углерода в мартеновской печи.....	
3.2. Исследование поведения серы в основном мартеновском процессе.....	
3.3. Исследование новых направлений в десульфуризации чугуна и стали.....	
3.4. Изучение поведения марганца при дуговым сталеплавильном процессе.....	
ВЫВОДЫ.....	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	
ЛИТЕРАТУРА.....	

Введение

Актуальность работы.

Республика Узбекистан под руководством Президента Ислама Каримова без больших потерь преодолевает последствия мирового финансово-экономического кризиса и успешно продвигается по пути становления в ряды наиболее развитых стран мира [1].

В прогрессе экономики одной из основных составляющих является развитие современного высокоэффективного промышленного комплекса, который должен обеспечить повышение благосостояния её народа [2].

Одной из основных составляющих этого комплекса является горно-металлургическая промышленность. В этот комплекс входят горнодобывающие обогатительные и металлургические предприятия, из которых важнейшими являются Навоиский, Алмалыкские комбинаты, а также ОАО «Узметкомбинат», работа которых тесно связаны между собой. Например, без мелющих шаров, производимых в мартеновском цехе ОАО «Узметкомбината», работа дробильно-обогатительных комплексов АГМК и АГМК вообще невозможно.

Данная отрасль производства развивается несмотря на большие трудности, связанные с разрывом экономических связей и трудностями с обеспечением сырьем и комплектующими [3].

Преимущества основного мартеновского процесса по сравнению с бессемеровскими, томасовским, дуговой сталеплавильной печи, агрегатом САНД (сталеплавильной агрегат непрерывного действия) способами производства стали создали условия для его быстрого развития и широкого распространения почти во всех индустриальных странах мира [4]. По этой причине почти половина мирового производства стали выплавляется в мартеновских печах.

В последние годы предпринимаются усиленные поиски интенсификации мартеновского процесса, проводимые во всем мире, и

появление различных усовершенствований мартеновского процесса, как-то: продувка с помощью сводовых фурм, применение газокислородные сводовых горелок, применение печей тандем, использование различных вариантов воздушной и воздушно-кислородной продувки и т.д.

Такие достоинства основного мартеновского процесса, как неприхотливость в отношении шихты и возможность переплава весьма разнообразных по химическому составу и физическим свойствам шихты, возможность выплавки самых разнообразных углеродистых, низко- и среднелегированных сталей для широкого круга потребителей, пригодность различных видов топлива для отопления мартеновских печей, а также многие другие преимущества обеспечат этому способу ещё в течение длительного периода времени ведущую роль среди всех способов производства стали.

В этой связи тема магистерской диссертации, посвященная изучению поведения различных элементов в мартеновской печи и разработка мероприятий по усовершенствованию процесса является **АКТУАЛЬНОЙ**.

Степень изученности проблемы. Вопросами производства стали в мартеновских печах в течение длительного времени занимаются практически во всех странах, имеющих черную металлургию. Отличительной особенностью выплавки стали в ОАО «Узметкомбинат», является то обстоятельство, что металл целиком выплавляется из вторичного металлического лома и не добавляется жидкой чугуна. Это вносит существенные коррективы в поведении различных элементов при плавке, и требуют детального изучения. Именно это требования и является задачей диссертационной работы.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертационная работа выполнена в соответствии с Государственной бюджетной научно-исследовательской работой кафедры «Металлургия» по теме: «Совершенствование технологии переработки руд

и концентратов черных и цветных металлов, направленных на повышение комплексности использования сырья и охраны окружающей среды».

Цель исследования заключается в исследовании поведении ряда элементов, присутствующих в обязательном порядке в готовой стали, при выплавке металла в мартеновской печи. Это даст возможность управлять технологическим процессом с минимизацией выгорания полезных компонентов при одновременно максимальном окислении вредных составляющих.

Объект исследования: Объектом исследований являются те же шихтовые материалы, которые используются при выплавке стали в мартеновском цехе ОАО «Узметкомбинат».

Предмет исследования – предметом исследования явилось исследование процессов окисления углерода и серы в ходе выплавки стали в мартеновских печах. Особое внимание уделено разработке новых технологий выделения серы из расплава с использованием современных технологий. Исследовано также распределение марганца между шлаком и металлом и даны рекомендации по дополнительному рафинированию стали.

Методы исследования. В работе использованы современные физические, физико-химические и химические методы исследований. Большой фактический материал был получен при анализе рабочих паспортов журналов смен мартеновского цеха.

Основные положения, выносимые на защиту:

- закономерности реакции окисления углерода растворенным в сталеплавильной ванне кислородом и влияние этого процесса на ход выплавки металла;
- исследование поведения серы в ходе выплавки стали в мартеновской печи;
- исследования новых направлений в диссертации чугуна и стали.

Научная новизна. Исследована реакция окисления углерода за счет кислорода, растворенного в сталеплавильной ванне. Показано, что этот процесс является определяющим при получении стали из чугуна и вторичного металлического лома. Установлена положительная роль газов, выделяющихся в ходе окисления углерода, на течение восстановительных процессов, перемешивание ванны и выравнивания температуры по всему объему ванны.

Разработана и опробована новая технология обессеривания расплава на базе современных технологий. Установлена закономерность распределения марганца между двумя несмешивающимися расплавами: шлаком и металла.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость выполненной диссертационной работы заключается в том, чтобы использовать результаты окисления углерода и выделяющиеся при этом газы для перемешивания ванны, выравнивания состава и температуры расплава. Отличительной особенностью данного процесса от классических технологий заключается в том, что у нас сталь выплавляется целиком из вторичного сырья без добавления чугуна, являющегося основным источником углерода. В нашем случае углерод приходится вводить извне и на этой основе выплавлять сталь.

Практическая значимость заключается ещё в том, что создается возможность выплавки качественной стали, например шаровой стали марки ШС-1 и ШС-2 целиком из вторичного сырья без использования чугуна. Это имеет большое практическое значение для нашей республики, т.к. без шаровой стали невозможно работа таких гигантов как Навоийский и Алмалыкский горно-металлургические комбинаты. В мартеновскую печь чугун не добавляется ввиду его отсутствия в республике.

Реализация результатов. Реализация полученных результатов может быть реализована в ОАО «Узметкомбинат», в литейных цехах

НГМК, АГМК, а также во всех машиностроительных заводах, имеющих металлургический передел. Кроме того, основные результаты диссертации используются при ведении учебных занятий для бакалавров направления 5310300 «Металлургия» по предметам «Производство стали», «Комплексное использование сырья в металлургии».

Апробация работы. Результаты исследований докладывать на ежегодных республиканских конференции молодых ученых «Ёшлар форуми», проводимых в ТашГТУ в 2011, 2012 годах.

Опубликованность результатов. Основные результаты исследований опубликованы в одной научной статье и одном тезисе докладов научной конференции.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, **3** глав и заключения, изложена на ___ страницах компьютерного текста, включая **3** таблиц, **14** рисунков, **24** наименований использованной литературы.

Автор выражает благодарность научному руководителю **д.т.н. проф. Ходжаеву О.Ф.** за помощь и ценные консультации при выполнении данной диссертационной работы.

ГЛАВА I. Современное состояние и перспективы производства стали в мартеновской печи

1.1. Структура мартеновского цеха

Преимущества основного мартеновского процесса по сравнению с другими способами производства стали создали условия для его быстрого развития и широкого распространения почти во всех индустриальных странах мира. Такие достоинства мартеновского процесса, как неприхотливость в отношении шахты и возможность переплава весьма разнообразных по химическому составу и физическим свойствам шихт, возможность выплавки самых разнообразных углеродистых, низко- и среднелегированных сталей, в том числе и шаровых, пригодность различных видов топлива обеспечат этому способу ещё в течение длительного периода времени ведущую роль среди всех способов производства стали.

Структура мартеновского цеха следующая:

Копровое отделение; Шихтовый двор; Печной пролет; Разливочный пролет; Адьюстаж; УМНО; Склад огнеупоров и сыпучих материалов.

Копровое отделение

На участке копра производится разделка всех отходов металла и скрапа местного производства, а также негабаритного лома, поступающего со стороны.

Копровое отделение представляет собой открытое здание, оборудованное электромагнитным и грейферным кранами. Большую часть лома разделявают при помощи газовой резки.

Шихтовый двор

Шихтовый двор представляет собой просторное открытое здание со сквозными железнодорожными путями, с ямами и бункерами для хранения сыпучих материалов. Для быстрой выгрузки и погрузки металлической шихты и сыпучих материалов в мульды шихтовый двор оборудован

электромагнитными и грейферными кранами. Состав с мутьдами после погрузки шихты транспортируется к железнодорожным весам, установленных на пути движения состава в здание шихтового двора.

Печной пролет

Мартеновский цех введен в эксплуатацию в 1944 году с тремя плавильными печами и функционировал до 1998 года, с последующим выводом из эксплуатации 2 мартеновских печей. В настоящее время работает одна мартеновская печь.

Печь отапливается природным газом и мазутом. В качестве распылителя применяется компрессорный воздух, который подогревается в воздухонагревателе, установленный в борове. Тепловой режим печи при ведении плавки должен быть организован так, чтобы обеспечить:

- необходимое количество тепла во все периоды плавки;
- правильное соотношение природный газ-мазут-воздух;
- максимальную стойкость отдельных частей печи;
- максимально высокий коэффициент использования тепла путем сокращения тепловых потерь;

Метод выплавки стали - скрап - процесс, где преобладающую часть (60-70%) составляет стальной лом, 40-35% чугунный передел. Производительность мартеновской печи составляет 72000 тонн в год. На печном пролете производят операции, начиная с завалки металлической шихты в печь до выплавки стали. В печном пролете расположены:

- мартеновская печь № 3;
- две завалочных машины кранового типа грузоподъемностью 5 тонн;
- железнодорожный путь для подачи мутьдовых составов;
- на рабочей площадке против печи располагается пост управления печью, щиты контрольно-измерительной аппаратуры и автоматики;
- весы для взвешивания ферросплавов.

Данные об оборудовании в технологическом процессе:

1. Количество действующих мартеновских печей - 1
2. Номинальная производительность печей (тонн стали) - 100 тн
3. Загружаемые компоненты:
 - металлом - 0,820 тн/тн
 - бой чугуна - 0,400 тн/тн
 - кокс - 0,018 тн/тн
 - известняк - 0,105 тн/тн
4. Тип топлива и его расход на тонну стали:
 - мазут - 0,128 тн/тн
 - газ - 0,185 тыс. м³/тн
 - кислород - 0,085 м³/тн
 - компрессорный воздух - 0,380 м /тн
5. Временные характеристики цикла плавки:
 - средняя продолжительность плавки от выпуска до выпуска стали - 9¹¹
 - заправка – 25 - 40 мин
 - завалка - 3³⁰ - 4³⁰
 - плавление 2⁴⁰ - 3⁴⁰
 - доводка - 1²⁵-2¹⁰
 - выпуск - 10-15 мин
6. Период между перезакладами огнеупорных кирпичей - 250 плавков.

Расход сырья и ресурсов при эксплуатации:

- Всего металла на тонну жидкой стали - 1,220 тн/тн
- Электроэнергия (тыс. кВт/час/тн) - 0,34
- Ферросплавы (кг/тн) – 13

Марочный состав выплавляемой стали:

Марка	Химический состав, %							
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu
Ст3сп	0,14-0,22	0,14-0,22	0,14-0,22	0,040	0,050	0,30	0,30	0,30
Ст5сп	0,28-0,37	0,50-0,80	0,05-0,15	0,040	0,050	0,30	0,30	0,30
ШС-1	0,45-0,70	0,40-0,60	0,18-0,35	0,050	0,060	0,35	0,35	0,35

(шарØ67мм)								
ШС-2 (шарØ100- 120 мм)	0,45-0,70	0,40-0,60	0,18-0,35	0,050	0,060	0,35	0,35	0,35

Разливочный пролет

УНРС (Установка непрерывной разливки стали), расположенная на разливочном пролете, была введена в эксплуатацию в 1962 году. УНРС -установка вертикального типа, 4-х ручьевая, с сечением литой заготовки 200x200мм.

Разливочный пролет предназначается для приема из печи стали и разливки. Сталеразливочный ковш, наполненный сталью, перемещают с помощью мостовых кранов к разливочной площадке, расположенной у наружной стены пролета.

Разливку стали осуществляют по следующей схеме: из стальной ковша сталь поочередно попадает в два расположенные рядом промежуточных ковша, откуда затем попадает в кристаллизатор. Из кристаллизатора слиток выходит с жидкой сердцевиной, дальнейшее его охлаждение происходит в зоне вторичного охлаждения. В этой зоне расположены форсунки, которые подают воду на слиток в виде мелких брызг. Затем расположены тянущие валки, которые вытягивают слиток из кристаллизатора. Далее расположена зона газовой резки, где слитки режутся на мерные длины 4400 и 5000 мм.

Адьюстаж

Адьюстаж предназначен для складирования и хранения заготовок, поступающих с разливочного пролета. Процент-краном грузоподъемностью 50 тонн литая заготовка подается на кантователь для последующего осмотра контролером ОТК, маркировки, зачистки, далее кранами укладывается в штабеля. Разрезанные на мерные длины слитки рольгангами подаются на склад литой заготовки для порезки на мерные кроты с помощью ножниц горячей резки (НГР). Затем эти заготовки поступают на прокатку в сортопрокатный цех № 1.

УМНФ (Участок монолитной наливной футеровки)

УМНФ включает в себя:

- участок наливки основных ковшей;
- участок наливки промковша;
- участок по ремонту основных ковшей.

Участок наливки основных ковшей имеет установку наливной футеровки, которая состоит из следующих узлов:

- линия подачи сухой смеси (кварцит + шлак), которая готовится на дозирующей установке на складе сыпучих материалов и подается в цех в закрытых коробах. Включает в себя бункер-дозатор с ограниченным объемом для замеса на наливку одного основного ковша;
- линия подачи жидкого стекла. Служит для приготовления равномерной подачи жидкого стекла рабочей плотности ($1,10-1,15 \text{ г/см}^3$) в смеситель;
- смеситель. Обеспечивает перемешивание сыпучих материалов кварцита, шлака и древесных опилок с раствором жидкого стекла до получения однородной массы и одновременное перемещение массы к сливному желобу.

Готовая масса самотеком поступает в сливной желоб. Заливку рабочей футеровки подины ковша осуществляют непрерывно, затем устанавливают шаблон в основной ковш и продолжают наливку стен. Шаблон необходим для формирования наливного слоя футеровки стен. На участке имеется один приямок для наливки основных ковшей.

Средняя стойкость основных ковшей - 6 плавков.

Участок для наливки промковша имеет такую же технологию наливки рабочего слоя подины и стен, как и при наливки основных ковшей.

Стойкость промковшей - 1 плавка.

Участок по ремонту основных ковшей предназначен для проведения горячих ремонтов на отдельных участках футеровки стен. При износе монолитной футеровки на половину толщины рабочей футеровки

стен производят ломку в горизонтальном положении ковша, начиная от дна ковша в сторону шлакового пояса.

Склад огнеупоров и сыпучих материалов

Склад огнеупоров и сыпучих материалов имеет закрытое здание с одним подъездным железнодорожным путем.

Имеет один грейферный кран с подключением магнитного крана грузоподъемностью 10 тонн. Склад предназначен для разгрузки вагонов МПС, поступающих с огнеупорами и огнеупорными порошками, их хранению и отгрузке на вагонах местного парка в мартеновский цех. Также на складе имеется дробилка и бегуны, предназначенные для размельчения крупных кусков извести, доломита и плавикового шпата.

Схема технологического процесса выплавки стали в мартеновском цехе: заправка печи; завалка шихты; плавление; доводка; раскисление стали; выпуск стали.

Заправка печи.

Период заправки, несмотря на свою кратковременность (20-30 мин) оказывает существенное влияние на продолжительность плавки. Кроме того, от качества заправки зависит нормальная работа печи, длительность ее кампании. Заправка печи производится заправочной машиной, закрепленной к мульдозавалочной машине, и вручную с помощью лопат. Начинается заправка в конце доводки и после выпуска плавки. Такой способ заправки способствует лучшей приварке заправочных материалов (магнезитового порошка и доломита) к еще неостывшей кладке задней стенке и откосов и предохраняет от зарастания нижней части задней стенки. Нельзя допускать, чтобы рабочее пространство печи и насадки регенераторов охлаждались. При высокой температуре в рабочем пространстве печи лучше привариваются заправочные материалы, достигается ускорение прогрева загружаемой шихты, благодаря чему сокращаются все последующие периоды плавки.

Завалка шихты

Период завалки шихты и параллельно с ним идущий процесс прогрева и плавления шихты, оказывает исключительное влияние на весь ход технологического процесса плавки. Длительная завалка ведет к увеличению продолжительности процесса плавления и доводки и, следовательно, к увеличению длительности всей плавки. Подача мульд с металлошихтой в печь осуществляется с помощью двух мульдозавалочных машин.

Порядок завалки и расположения шихтовых материалов оказывают большое влияние на скорость прогрева и плавления шихты, на шлакообразование, на сохранность отдельных участков печи и, особенно, на стойкость подины.

Процесс плавления шихты при одном и том же тепловом режиме печи происходит быстрее или медленнее в зависимости от скорости усвоения тепла шихтовыми материалами. Известно, что неметаллическая часть шихты - известняк, железная руда и боксит - обладают низкой теплопроводностью и более тугоплавки в сравнении с металлической частью шихты. Поэтому неметаллические материалы располагают в печи таким образом, чтобы они не оказались при прогреве металлической части шихты изоляционным покровом для нее и не препятствовали проникновению к металлической шихте теплового потока. В данное время общее количество металлошихты составляет 118-120 тонн на одну плавку, известняка - 7-8 тонн, кокса - до 2 тонн. Длительность завалки шихты составляет 4 - 4³⁰ час.

Плавление

Период плавления шихты занимает значительное время в продолжительности плавки. Практически плавление шихты начинается с момента завалки. Завалка шихты (вместе с прогревом) и плавление являются периодами плавки, перекрывающими друг друга. На продолжительность плавления оказывают влияние следующие факторы:

- температура в рабочем пространстве печи и температура нагрева насадок регенераторов перед завалкой, а также скорость заправки и тепловой режим во время заправки;
- тепловая нагрузка печи, расход и качество поступающего топлива во время заправки, завалки, прогрева и плавления шихты;
- продолжительность и порядок завалки, качество (размер кусков и химический состав) шихты;
- шихтовка плавки, которая определяется скоростью шлакообразования расплавлением шихты с заданным содержанием углерода по расплаву.

Для сокращения периодов плавления и доводки в 2004 году ввели технологию подачи кислорода через горелки, для лучшей светимости факела.

Во время плавления должно быть удалено максимальное количество шлака (удаляется от 1 до 1,5 шлак ковша шлака). Энергичный и своевременный спуск первичного шлака важнейшее условие удаления наибольшего количества фосфора из металла, а так же получения шлака необходимой основности. Для лучшего скачивания шлака (для вспенивания и спуска его самотеком) производят присадку окалины. После спуска первичного шлака немедленно наводят новый путем добавки в печь шамотного боя или плавикового шпата (до 300 кг).

По окончании расплавления производят отбор проб на содержание углерода, марганца, серы, фосфора меди и шлака на основность и окисленность.

К моменту расплавления шлак имеет основность 1,5 - 1,7.

Доводка.

После спуска первичного шлака и наведения нового начинается следующий период плавки - доводка, во время которой производится присадка окалины, если содержание углерода достаточно высокое (1,0-1,30% для шаровых марок сталей ШС-1, ШС-2), и обязательно ванну выдерживают на чистом кипении (40-60 минут). Под чистым кипением

понимают активное кипение ванны не менее чем на $2/3$ ее поверхности, с образованием ровных пузырей. Доводка металла является важнейшим периодом плавки. Правильное проведение процесса кипения ванны оказывает решающее влияние на получение стали высокого качества.

Для наведения высокоосновного шлака присаживают до 2 тонн известняка.

Основность шлака к началу периода чистого кипения составляет 1,7-1,8. Начало периода чистого кипения определяется энергичным кипением ванны ровным пузырем не менее чем на $2/3$ ее поверхности.

Температура в печи перед раскислением должны быть не ниже 1640°C .

Раскисление в печи производят ферромарганцем или силикомарганцем порциями. Расход ферросплава составляет 700 - 900 кг на плавку.

Раскисление стали

Процесс плавления и начальный период доводки связаны со значительным окислением стали. Окисление примесей шихты происходит при обязательном участии закиси железа. Насыщение стали в процессе плавления закисью железа (FeO) резко ухудшает качество стали. Поэтому в конце доводки перед выпуском стали необходимо снизить содержание в ней растворенной закиси железа, т. е. восстановить ее до металлического железа. Все процессы, связанные с восстановлением закиси железа в стали до металлического железа, называют раскислением, которое заключается в удалении из стали кислорода. Одновременно с восстановлением закиси железа при раскислении происходит связывание газов (H_2 , N_2), т.е. происходит дегазация стали.

Окончательное раскисление стали производят присадкой в основной ковш на струю металла ферросилиция или силикомарганца. Расход составляет 400-500 кг на плавку.

Выпуск плавки

Ковш должен быть разогрет до температуры подины не менее 900⁰С и установлен не позднее, чем за 1 час до начала выпуска плавки. После выдержки раскисленного металла плавка выпускается, сход металла по желобу должен быть не более 20 мин. На струю металла производят присадку ШОС (шлакообразующей смеси), состоящую из:

ферросилиция или силикомарганца - 450-500 кг;

извести - 450-500 кг;

плавикового шпата - 200-250 кг;

После выпуска плавки производят очистку выпускного отверстия от шлакометаллических остатков, осматривают подину, заправляют стены и откосы печи, заделывают стены и откосы печи, заделывают выпускное отверстие для следующей плавки.

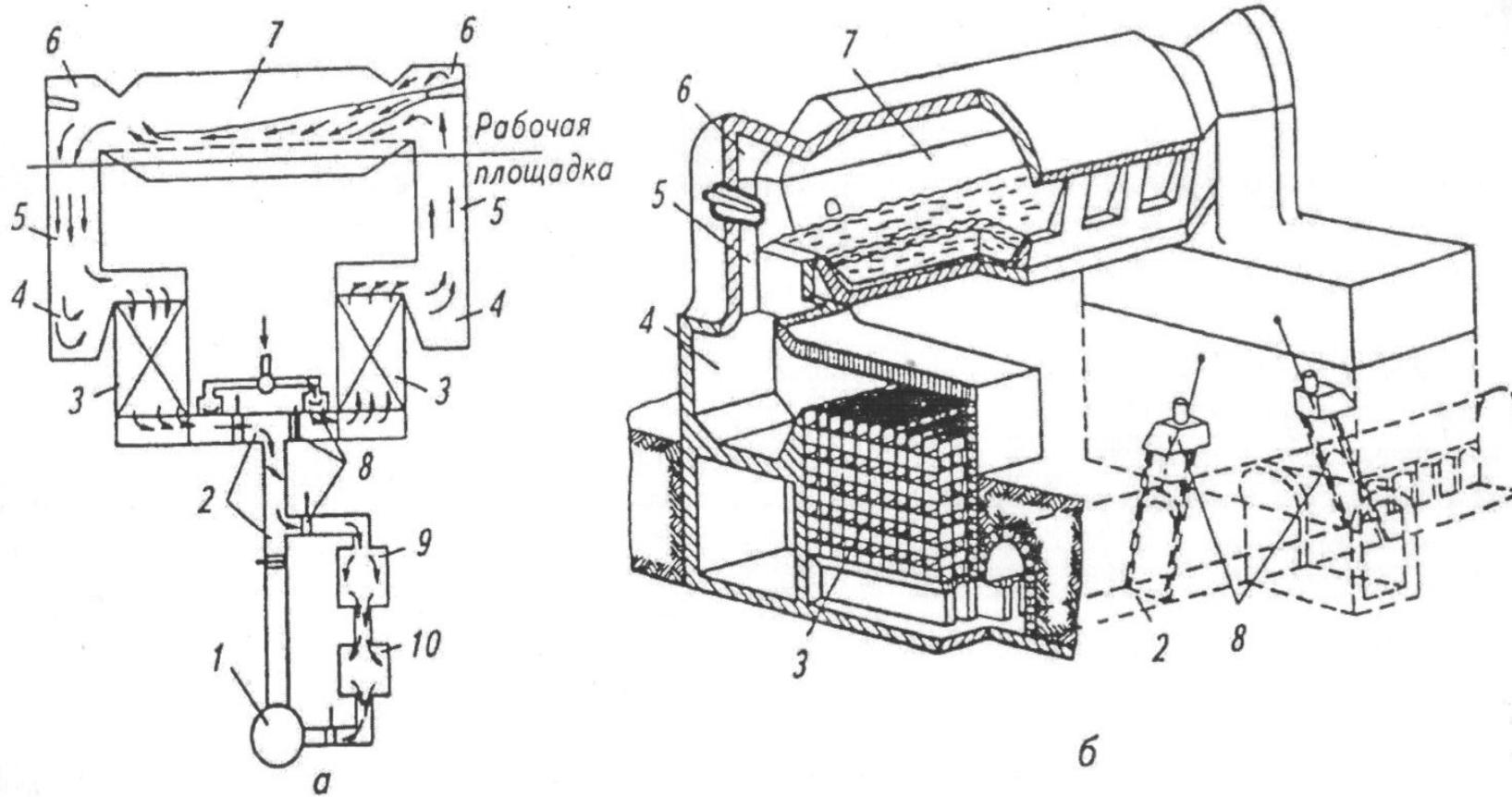


Рис.1.1 .Схема устройства (а) и общий вид (б) маргеновской печи: 1 - дымовая труба; 2 - боров; 3 - регенератор; 4 - шлаковик; 5 - вертикальный канал; 6 - головка; 7 рабочее пространство; 8 - реверсные и регулирующие клапаны; 9 - котел-утилизатор; 10 -газоочистка.

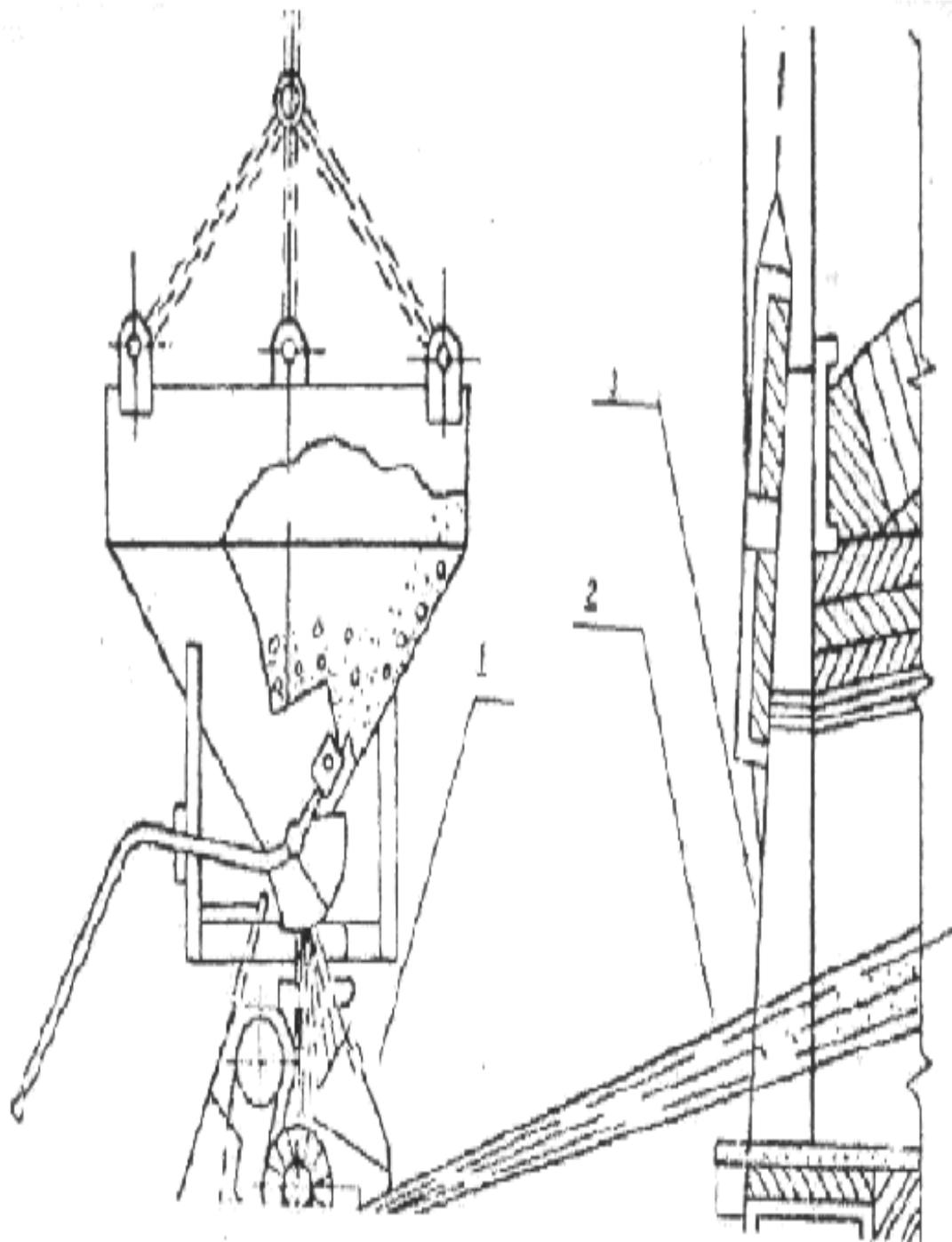


Рис.1.2. Заправочная машина для заправки откосов и задней стенки печи:

1. Заправочная машина; 2. Заправочный материал (доломит); 3. Рабочее окно мартеновской печи.

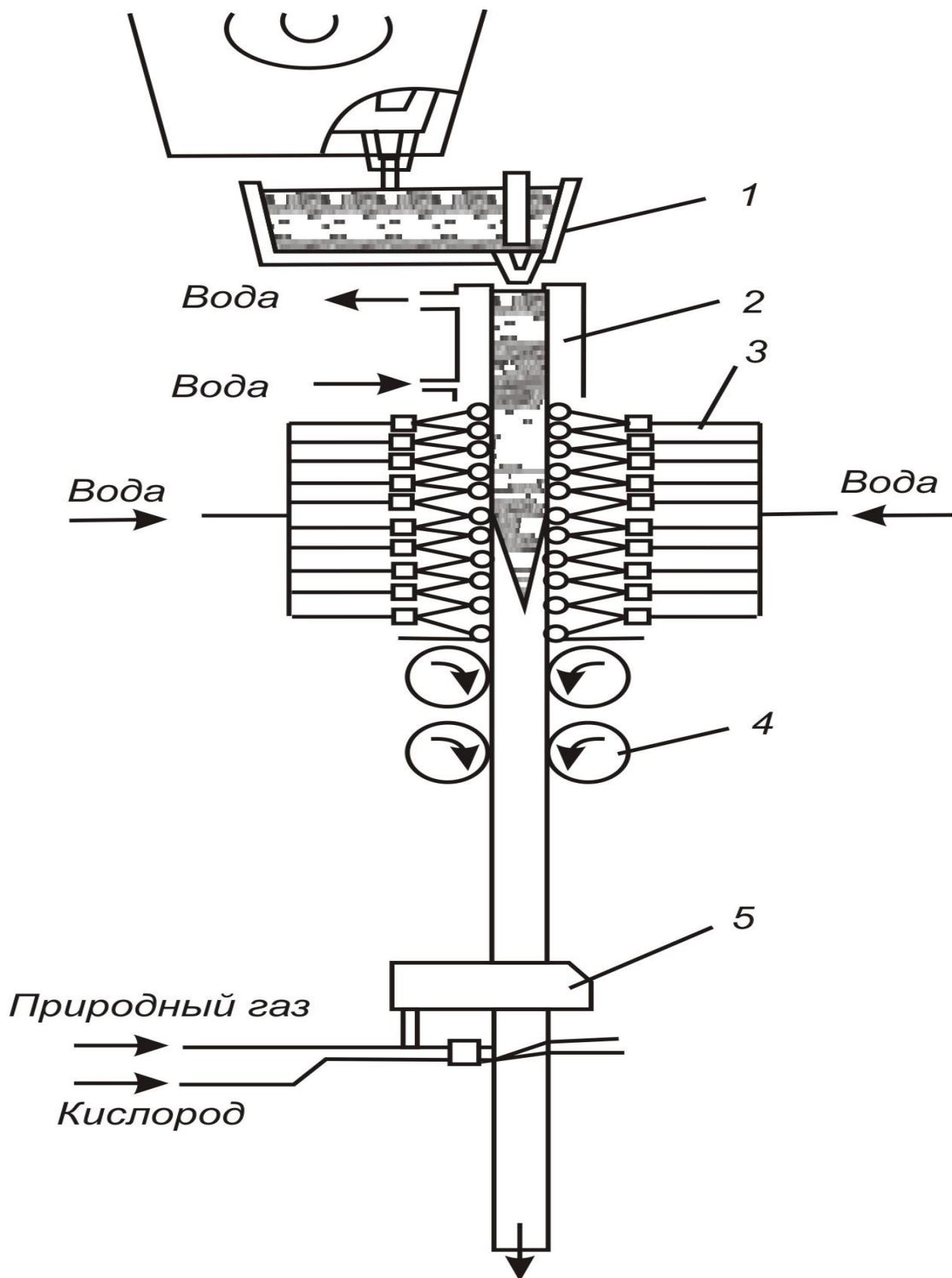


Рис.1.3. Схема УНРС вертикального типа: 1- промежуточный ковш; 2-кристаллизатор; 3- вторичное охлаждение; 4 - тянущие валки; 5 - газорезка.

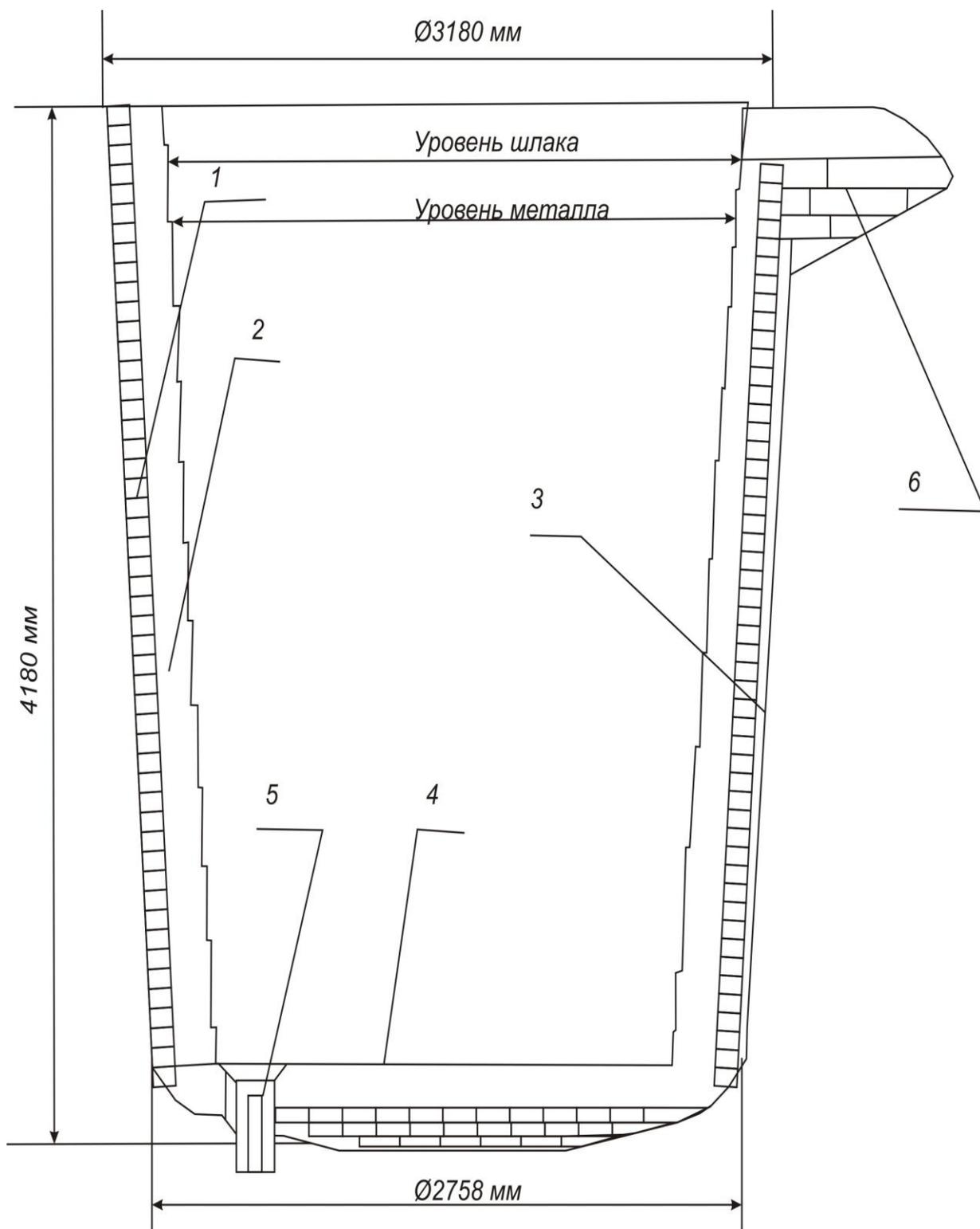


Рис.1.4. Сталеразливочный ковш мартеновского цеха емкостью 105 тонн со сливным носком

1. Изоляционный слой (кирпич марки ША-6, КШУ-38)
2. Рабочий слой стен сталеразливочного ковша - наливная масса (кварцит)
3. Стальной кожух сталеразливочного ковша
4. Рабочий слой дна сталеразливочного ковша-наливная масса (кварцит)
5. стакан-дозатор
6. Сливной носок сталеразливочного ковша.

1.2. Методы исследования физико-химических процессов, протекающих при выплавке стали

Система металл - шлак - газ в сталеплавильных печах всегда является многокомпонентной, поэтому в ней одновременно протекает целый ряд различных процессов, которые оказывают друг на друга определенное влияние и в той или иной мере взаимно связаны. Так, например, окисление фосфора зависит от протекания процесса окисления кремния, но в некоторой степени кинетика его окисления определяется и присутствием марганца или углерода и интенсивностью окисления последних. Степень, взаимной связи отдельных процессов весьма различна и ее трудно определить [5].

Наряду с этим протекание каждого из отдельно взятых процессов определяется рядом внешних факторов, таких как интенсивность теплопередачи к металлу, интенсивность перемешивания металла, а также степень совершенства контакта металла и шлака, кинетика растворения в шлаке флюсов и шлакообразование в целом, состояние поверхности наварки и форма ванны и т. п. Все эти факторы чрезвычайно затрудняют изучение сталеплавильных процессов, что приводит часто к неправильным представлениям о роли отдельных факторов, в процессе и, в частности, о их влиянии на производительность агрегата, на выход годного металла или на качество готового металла. Длительное время существовало неправильное мнение о том, что содержание марганца при основной мартеновской плавке во все время ее доводки необходимо поддерживать на уровне 0,20-0,30% и что только в этом случае можно хорошо подготовить ванну к ее раскислению, избежать образования большого количества неметаллических включений и, в конечном итоге, получить высококачественный металл. Такое представление сложилось лишь вследствие большой трудности анализа производственных данных и неумения оценить влияние какого-то одного фактора, в данном случае концентрации марганца.

Очень часто под влиянием логически вполне обоснованных предположений о роли того или иного фактора при исследовании производственных процессов поступают следующим образом: используют ряд производственных данных для того, чтобы отложить значения исследуемого параметра на оси абсцисс (в качестве аргумента); соответствующие этим значениям величины другого параметра откладывают на оси ординат. За редким исключением, такая обработка экспериментальных данных оказывается недостаточной.

Под влиянием других факторов (кроме исследуемого и принятого в качестве аргумента) значения функции (при каждом данном значении аргумента) колеблются в столь широких пределах, что степень надежности устанавливаемых таким образом зависимостей или корреляций оказывается весьма сомнительной.

Примеров таких не проявленных или проявленных слабо зависимостей можно найти много в литературе, обобщающей результаты производственных наблюдений. Для выявления характера той или иной связи необходимо провести дополнительный анализ. Можно рекомендовать следующие методы.

Первый метод заключается в разбивке всех экспериментальных данных на несколько групп. Внутри каждой группы все факторы, влияющие на исследуемую величину, являющуюся функцией какой-либо одной переменной, принятой в качестве аргумента, остаются постоянными.

Очень часто все поле точек внутри каждой группы отчетливо указывает на наличие некоторой зависимости, располагаясь вдоль той или иной линии или узкой области.

Такой способ позволяет изучить характер изменения функции при изменении аргумента при том или ином значении других повторной прием, часто дающий - ценные результаты, состоит в том, что исследуемая величина рассматривается как функция нескольких переменных, которые

могут быть скомбинированы в некоторый объединенный, до известной степени условный аргумент.

Весьма полезные сведения может дать также корреляционный анализ имеющихся цифровых данных. Этот метод дает, во-первых, возможность математически точно определить тип и положение линии (прямой или кривой), отвечающей массиву точек, характеризующих зависимость какого-то одного фактора от другого или от комплекса других факторов, принимаемых за независимые переменные. Часто таким переменным или комплексом таких аргументов выбираются факторы, поддающиеся управлению со стороны экспериментатора или производственника.

Во-вторых, при помощи методов множественной корреляции удается определить степень влияния каждого из нескольких независимых переменных (аргументов) на величину исследуемой переменной. Таким образом, удается сравнить между собой не только однотипные факторы, как например влияние на концентрацию кислорода: C, Si, Mn, (FeO), S(Fe) и т. д., но и сопоставить по степени эффективности такие различные по характеру категории, как искусство сталеплавыльщика, качество огнеупоров или степень чистоты шихтовых материалов.

Можно привести много примеров эффективного использования методов парной и множественной корреляции при обработке результатов исследований сталеплавыльных процессов. Они имеются и в данной работе. Мы ограничимся здесь лишь ссылкой на исследование роли марганца при основном мартеновском процессе, подробно описанное ниже.

Методы выполнения корреляционного анализа (метод усреднения и метод наименьших квадратов) применимы для обработки как в случае большого, так и небольшого числа данных. В последнем случае чаще всего цифровые данные разбиваются на несколько групп, каждая из которых соответствует примерно одному и тому же значению аргумента (или

вообще какого-то фактора, который в той или иной мере влияет на величину другого фактора, рассматриваемого в качестве функции). Для этой группы вычисляется среднеарифметическое или средневзвешенное значение функции, это усредненное значение в виде так называемой «утяжеленной» или «тяжелой» точки наносится на график или используется для составления уравнения линии, характеризующей искомую зависимость.

Степень надежности исследуемых зависимостей может быть определена и методом корреляционного анализа. Критериями надежности зависимостей в этом случае являются среднее значение относительной величины отклонения отдельных значений функции от тех ее значений, которые определяются уравнением исследуемой линии регрессии, величина коэффициента корреляции и величина средней ошибки коэффициента корреляции. Точность и надежность результатов статистических исследований повышаются с повышением числа опытных данных (ростом экспериментального массива). При этом количество опытных данных должно быть тем выше, чем больше переменных факторов влияет на изучаемую переменную характеристику. Поэтому в производственных исследованиях встречаются сотни и тысячи данных (например, сотни и тысячи плавок, проб или замеров).

Это вызвало необходимость привлечь в металлургию специальную технику обработки экспериментальных материалов с использованием перфокарт для учета и рассортировки исходных данных, табулирование результатов и использование вычислительных машин для обработки собранных данных.

Необходимо отметить одно обстоятельство. Как бы ни была удовлетворительно проведена математическая или графическая обработка экспериментального материала, ее надежность зависит от степени достоверности самих опытных данных. Если, например, определение процента забракованного по тому или иному внешнему пороку металла

проведено вполне надежно, то и математическая обработка, основанная на этих наблюдениях, будет иметь высокую надежность. Меньшую надежность имеют выводы, основанные на исследованиях внутренних пороков металла, например методами ультразвуковой дефектоскопии или магнофлюксом. Еще труднее обеспечить высокую степень надежности выводов при исследовании технологии плавки или разливки, в частности при определении роли того или иного фактора. Это обстоятельство требует непрерывно совершенствовать методику производственных исследований: отбора проб металла, шлака, газовой фазы и т. п., измерений их температур, текучести или вязкости.

В особенности трудным является изучение виртуальных скоростей распределений того или иного вещества внутри гомогенной фазы (например, внутри металла или шлака), вследствие чего очень затруднена оценка степени однородности каждой из интересующих металлурга фаз. Чрезвычайно сложно также исследование состава и свойств тонких пограничных межфазных слоев, а именно: их изучение могло бы пролить свет на истинную природу «поверхностных реакций», т. е. реакций, протекающих на границе раздела фаз, имеющих особое значение в металлургии стали.

Современные методы промышленных исследований, включая использование радиоактивных изотопов и наиболее совершенные способы измерения температуры металла или его состава одновременно в разных участках металлической ванны, все же > до сих пор не исключают возможностей отдельных, иногда даже: значительных ошибок. Поэтому до сих пор исследования одного и того же явления, но выполненные на различных заводах или разными авторами, часто дают различные, а иногда и диаметрально противоположные результаты. Конечно, причиной такого расхождения могут быть и какие-либо побочные факторы, зависящие от специфики местных условий, что, к сожалению, не всегда достаточно учитывается исследователями. Однако, как общее правило, нужно

отметить несовершенство методики исследования современных сталеплавильных процессов в промышленных условиях, трудность выявления специфической роли того или иного из многочисленных факторов, характеризующих технологию, затушевывание этой роли другими, иногда еще труднее поддающимися учету, факторами.

В изучении физико-химических процессов, происходящих при выплавке и разливке стали, неоценимую услугу оказывают лабораторные исследования. Ниже мы перечислим некоторые из проблем, которые полезно решать лабораторными методами.

1. В лабораторных условиях не представляет особой трудности обеспечить постоянство всех факторов, кроме данного исследуемого фактора. Это очень важно для экспериментатора именно потому, что в заводских условиях невозможно добиться создания аналогичных условий.

2. В лабораторных условиях можно добиться равновесия в системе металл - шлак - огнеупоры - газ; отобрав соответствующие пробы и измерив температуру (а иногда и давления), можно получить все данные, необходимые для расчета констант равновесия изучаемой реакции, изменений стандартных величин свободной энергии (изобарно-изотермического потенциала), энтальпии и энтропии системы, коэффициентов активности реагирующих веществ и т. д. Таким образом, лабораторные опыты могут обеспечить изучение термодинамики отдельных реакций сталеплавильных процессов.

3. Изменяя условия проведения эксперимента на лабораторных установках, можно изучить кинетику отдельных стадий процесса, увязав полученные данные с параметрами внешних условий (температурой, давлением, интенсивностью перемешивания металла, размерами межфазных поверхностей и т. д.).

4. Только лабораторный эксперимент может дать надежные результаты измерений характеристик металла, необходимых для изучения кинетики процессов плавки, таких как вязкость, плотность, поверхностное

натяжение металла и шлака, скорость молекулярной диффузии реагирующих компонентов, удельная межфазная энергия на границе соприкосновения фаз металл - шлак или металл - огнеупоры, электропроводность шлака и т. п.

В ряде случаев лабораторный эксперимент весьма полезен как разведывательный, «пристрелочный», при разработке того или иного нового варианта технологии. Так, например, можно получить полезные данные о перспективности обработки металла твердыми порошкообразными смесями путем вдувания их в металл инертным газом-носителем, используя лабораторный опыт. На лабораторной печи можно проверить правильность предположения и эффективность того или иного технологического мероприятия по устранению брака металла (например, флокенов, отпускной хрупкости, неметаллических включений в стали и т. п.). Однако нужно отчетливо представлять, что лабораторные или даже полузаводские исследования, проводимые в этом последнем направлении, не позволяют судить о возможной эффективности мероприятий при реализации их в заводских условиях. Они не могут служить доказательством бесспорной эффективности этих мероприятий при проведении их в заводских масштабах. В отдельных случаях положительный результат лабораторного исследования, показывающий эффективность того или иного мероприятия, свидетельствует лишь о малой вероятности отрицательного эффекта того же мероприятия при его реализации в заводских условиях.

Исследования в заводских условиях неизбежно связаны с утратой основного преимущества лабораторного эксперимента - полной стандартизацией всех характеристик системы, за исключением какого-либо одного изучаемого параметра. В то же время остается невыясненным, насколько окажутся справедливыми выводы, сделанные по мелким лабораторным ваннам, маленьким слиткам и т. п. при применении их в заводских масштабах.

1.3. Вспенивание шлака

Вспенивание шлака весьма отрицательно сказывается на работе мартеновских печей. Оно приводит к таким последствиям, как затягивание плавки и замедление нагрева металла, увеличение износа сводов (в первую очередь динасовых, но в известной мере и магнезитохромитовых) и других частей кладки печи. При термически маломощных печах «пена» является настоящим бичом производства; иногда вспенивание сопровождается выбросами шлака на рабочую площадку у печей и чрезвычайно усложняет работу обслуживающего персонала. Для примера можно указать, что на одном из старых уральских заводов, располагавших 100-120-г мартеновскими печами, отапливаемыми смесью генераторного и доменного газов и смолы, «вспенивание» принимало систематически такие угрожающие размеры, что после завалки шихты окна тщательно замазывались и обкладывались кирпичом для того, чтобы избежать выбросов из печи шлака. Однако это приводило к тому, что пена перекрывала газовый пролет отводящей головки, и даже переливалась через перевал в шлаковик. Интересно отметить, что уровень лещади газового пролета в этих печах был выше уровня постоянного порога завалочных окон на 600 мм. Следовательно, толщина слоя пены была не менее 800-700 мм.

Пена представляет собой мелкодисперсную многофазную систему, обязательными составными частями которой являются жидкий окисный расплав (шлак), многочисленные мелкие и мельчайшие газовые пузыри (по-видимому, CO) и обычно очень мелкие твердые частички еще нерастворившейся извести или доломита. Как правило, пена содержит стабилизирующие ее лио-фильные, т. е. хорошо смачиваемые шлаком, твердые частички [6].

Пенистые шлаки встречаются особенно часто при скрап-рудном процессе, т. е. при шихтах, включающих большие количества газообразующих неметаллических составляющих; значительно реже

встречается пена при скрап - процессе, и, как правило, в этом случае продолжительность периода пены невелика.

Теплопроводность шлаковой пены, как и любого теплоизолятора - материала, содержащего большое количество мелких газонаполненных замкнутых полостей, очень мала и, вероятно, не превышает 3 - 4 ккал/м·ч·град (3,5-4,7 дж/м·сек·град). Наряду с этим известно, что «осадить» пену, т. е. получить плотный подвижный шлак, можно только путем прогрева шлака и металла. Поэтому сталевару приходится выдерживать режим весьма интенсивного теплопитания печи в период пены. При малом тепловосприятии пены это приводит к интенсивному отражению тепла на кладку плавильного пространства и к опасным величинам тепловых потоков на кладку.

Следует отметить еще одну особенность пенообразования. Часто, преимущественно при скрап - процессе, вспененный шлак лежит на поверхности металла относительно спокойно и только пробивается то здесь, то там крупным красным пузырем. Однако в те моменты плавки, когда с поверхности пода отделяются большие массы руды или известняка, а также когда завершается расплавление больших участков скрапа, происходит энергичное «бурное» кипение, приводящее подчас к опасному выбросу шлака и даже металла. Естественно, что эти явления неразрывно связаны с энергичным и интенсивным газообразованием, запоздавшим во времени вследствие заторможенного пенистым шлаком теплопитания ванны.

Рассмотрим физико-химическую природу пены с тем, чтобы конкретизировать пути борьбы с ней в обычных условиях мартеновского цеха, использующего рудный процесс. В литературе опубликовано много различных теорий пенообразования шлаков. Эти теории, так или иначе подтвержденные экспериментально, удобно разбить на три группы:

1) теории, объясняющие пенообразование физико-химическими свойствами самих шлаков, их вязкостью, структурой и свойством поверхностного слоя шлаков, степенью гомогенности шлаков и т. п.;

2) теории, связывающие пенообразование с особенностями взаимодействия шлака и металла;

3) теории, рассматривающие излучательную способность факела мартеновской печи, а также его химическое и физическое воздействия на шлаки как основную причину пенообразования.

Уже свыше двух десятилетий тому назад многие металлурги считали, что вспенивание шлаков происходит потому, что пузыри окиси углерода, образующейся в результате взаимодействия углерода и кислорода, растворенных в металле, застревают в процессе всплывания в шлаке или медленно всплывают в нем, увеличивая, таким образом, объем шлака и уменьшая кажущуюся его плотность. Если это предположение верно, то шлаки с повышенной вязкостью должны легче вспениваться, и более мелкие пузырьки всплывающего газа должны легче вспенивать шлак, чем крупные пузырьки.

Однако в практике работы сталеплавильных цехов наблюдаются факты, очень трудно объяснимые с точки зрения этой гипотезы. Часто сильно вспененные шлаки весьма жидки и подвижны, наоборот, кислые шлаки, несмотря на их значительную вязкость, совершенно не склонны к образованию пены.

В 1955 г. была опубликована работа Бокриса, Китченера и Меккензи, в которой на примере шлаковых систем типа MeO-SiO_2 показано, что вязкость не играет решающей роли в процессе образования пены, так как с ростом концентрации кремнезема растет вязкость шлаков, но не склонность их к вспениванию. Наряду с этим Аппен показал, что очень вязкие органические жидкости обладают повышенной склонностью к вспениванию.

Подобные противоречивые явления привлекли внимание металлургов задолго до появления этих работ. Так, например, проф. И. А. Андреев еще в 1938 г. в своих лекциях указывал на возможность существования «объемной» шлаковой пены, образующейся вследствие застревания в шлаке всплывающих в нем газовых пузырьков (влияние вязкости), и «поверхностной» пены, образующейся вследствие малой величины поверхностного натяжения шлака и слабой тенденции его к сокращению суммарной величины поверхности контакта шлак - газ.

Для того времени такое истолкование причин существования пены было значительным прогрессом, оно побудило к проведению ряда исследований этого процесса с целью проверки концепции И. А. Андреева.

Несколько позднее С. И. Сапиро высказал утверждение; что поверхностное натяжение шлака играет решающую роль в пенообразовании. Если учесть, что при переходе от плотной жидкости к пене необходима затрата энергии.

Следовательно, пена из шлаков, обладающих малым поверхностным натяжением, должна быть устойчивой.

В подтверждение этого С. И. Сапиро, а позднее Казакевич указывали, что, например, шлаки, богатые фосфором, весьма склонны к вспениванию. Как правило, фосфорный ангидрид резко понижает величину поверхностного натяжения шлака

Казакевич, развивая это положение, утверждал, что склонность к пенообразованию определяется структурой поверхностного слоя шлака, граничащего с газовой фазой, и что адсорбция в этом слое не только фосфорного ангидрида, но и кремнезема должна облегчать вспенивание.

На основании своих многочисленных но, правда, чисто качественных опытов С. И. Сапиро считает, что не все поверхностно активные компоненты шлака являются пенообразующими. Придавая большое значение устойчивости пены, т. е. способности ее существовать без разрушения длительное время, он считает пенообразующими только такие

элементы, которые упрочняют «поверхностные пленки на пузырьках газа, вспенивающего шлак».

В связи с этим, по мнению С. И. Сапиро, к числу пенообразующих компонентов шлака (в порядке убывания их способности стабилизировать пену) относятся V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO и такие поверхностно активные компоненты, как P_2O_5 , SiO_2 , MnO , FeS , CaF_2 , TiO_2 , Na_2O , K_2O .

Само положение о важности прочного поверхностного слоя отрицать нельзя, но отдельные окислы, перечисленные в вышеприведенных рядах, попали ошибочно (ни MnO , ни FeO не являются поверхностно активными, - пенообразующий окисел и т. п.).

Возможно, что до некоторых значений концентрации SiO_2 ее адсорбция облегчает вспенивание, но, как указывалось выше, кислые шлаки совершенно не склонны к пенообразованию.

Основная причина вспенивания шлака связана, вероятно, не с низкими абсолютными значениями удельной поверхностной энергии шлака. Хорошо известно, что шлаки, богатые окислами железа и, следовательно, имеющие относительно высокое поверхностное натяжение, вспениваются очень сильно. Для шлаков, т. е. сред, имеющих высокие поверхностные натяжения (от 300 до 600 $эрг/см^2$, или 300-600 $мдж/м^2$), очень трудно предполагать термодинамическую устойчивость пены. В этом коренное различие шлаковых пен по сравнению с органическими пенами или вообще низкотемпературными пенами.

Если растворы мыла в воде имеют поверхностное натяжение в пределах 1-10 $эрг/см^2$ (1-10 $мдж/м^2$), то естественно, что увеличение концентрации щелочей (мыла), приводящее к снижению поверхностного натяжения на 1-2 $эрг/см^2$ (1-2 $мдж/м^2$), очень заметно сказывается и на вспенивании раствора, и на устойчивости пены. В случае шлаков дело обстоит совершенно иначе. Даже выталкивание на поверхность пленки слабого иона приводящее к понижению поверхностного натяжения шлака на 100 $эрг/см^2$ (100 $мдж/м^2$) и более, не меняет качественно картины.

1.4. Окисление углерода

Основной реакцией при мартеновском способе производства стали является окисление углерода. Еще в ранний период развития мартеновского производства сталеплавильщики убедились, что при наличии окислительной атмосферы в плавильном пространстве печи, т.е. при условии окислительной плавки, нельзя избежать окисления углерода. Это значит, что необходим некоторый запас углерода в ванне, окисление которого затягивается на время, необходимое для нагревания металла до температуры, диктуемой условиями разливки стали.

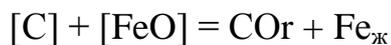
Особенность окисления углерода заключается в том, что продуктом этой реакции является газообразная окись углерода. Ни одна из других примесей стальной ванны, способных к взаимодействию с кислородом, растворенным в металле, не дает при окислении газообразной фазы. Образование газообразного продукта окисления имеет огромное значение для форсирования сталеплавильного процесса. Дело в том, что при относительно малых количествах газообразная окись углерода занимает значительные объемы, превышающие при обычных количествах окисляющегося углерода за всю плавку объем самого металла почти в 1000 раз (если при расчете принять, что выгорает 1,2% углерода и что температура окиси углерода составляет в среднем 1500°C).

Выделение таких значительных объемов газа производит энергичное перемешивание металла и шлака, что облегчает прогрев ванны через шлак, выравнивание ее состава и форсирование окислительных процессов в ванне. Кроме того, окисление углерода облагораживает металл, так как способствует его очищению от неметаллических включений и от газов (азота и водорода).

Система Fe-C-O, термодинамика окисления углерода

Используя данные Ричардса и закон Гесса, М. А. Павлов и В. Е. Грум - Гржимайло определили тепловой эффект реакции окисления углерода равным - 37283 кал (-156216 дж) [7].

Одно из первых экспериментальных исследований рассматриваемого процесса было проведено Чипменом в 1994 г. Изучая процесс окисления углерода в аустените за счет углекислого газа и привлекая ряд других термодинамических данных, Чипмен получил для реакции



$$\Delta G^{\circ} = - 5430 + 13,35T(-22700 + 55,97 \text{ дж/моль}), \text{ отсюда}$$

Исследуемая реакция оказалась слабо экзотермической в температурном интервале $T=1200-1700^{\circ}K$ - В 1997 г. А. М. Самарин и Д. Чипмен, изучая равновесие реакции $[FeO] + H_{2г} = H_2O_{г} + Fe_{ж}$ и используя термодинамические данные относительно окиси углерода, определили для реакции в жидкой стали.

В последующих исследованиях Чипмена и его сотрудников выражение константы равновесия реакции окисления углерода было несколько уточнено. Однако весьма характерно, что значение константы K в этих исследованиях, так же как и в работе Фрагмента и Киллинга, также подтвердивших слабую экзотермичность реакции окисления углерода, оказалось зависящим при постоянной температуре от содержания углерода в стали.

Wilson установил, что с повышением концентрации углерода коэффициент его активности медленно увеличивается и становится больше единицу. Наоборот, коэффициент активности кислорода с повышением концентрации углерода довольно резко понижается. В указанной работе такая зависимость объясняется возможностью существования в растворе в расплавленном железе углерода и кислорода не только в элементарной форме, но и в виде молекул CO , Fe_3C и FeO [8].

Ранее уже было отмечено, что существование стабильных молекул типа FeO или Fe_3C в жидком железе весьма сомнительно. Однако опыт указывает на существование некоторых «ил взаимодействия между ионами углерода и атомами или ионами кислорода, которые и влияют на активность кислорода.

Обработывая результаты своих экспериментов. Маршалл и Чипмен получили следующее уравнение:

$$\lg K_c = \lg \frac{P_{CO}}{v_c[C] \cdot \gamma_c[O]} = \frac{1860}{T} + 1,643.$$

Значения коэффициентов активности были определены по частным реакциям, в которых участвовал лишь один из этих элементов. Как уже упоминалось, коэффициент активности углерода определялся из равновесия реакции $CO_{2r} + [C] = 2CO_r$.

Y_o определяли из выражения для константы равновесия реакции $[C] + [O] = CO_r$; $Y_o = \frac{P_{CO}}{K_c \gamma_c[C] \cdot [O]}$.

Трудности проведения точных экспериментов при высоких температурах, естественно, обуславливают недостаточную точность этих данных. Как уже указывалось, Б. В. Старк и позднее Балле показали, что, по крайней мере, вплоть до 1% С активности углерода и кислорода могут быть приняты равными их концентрациям. Те же выводы сделаны в работах А. М. Самарина, который считает, что ошибка Маршалла и Чипмена возникла из-за того, что они не учли возможности образования наряду с СО некоторого количества CO_2 .

В последнее время, после того как были использованы другие методы для проверки близости раствора Fe - C - O к идеальному, этот вопрос снова привлек внимание.

Помимо термодинамического метода, для определения активности кислорода и углерода были применены следующие методы:

1. Непосредственное определение активности углерода по величине электродвижущей силы гальванического элемента, состоящего из двух сплавов железа с разными концентрациями углерода (в качестве электродов) и карбидного шлака (в качестве электролита).

2. Определение активностей с помощью измерения потерь в весе расплава за счет испарения при его нагреве в вакууме.

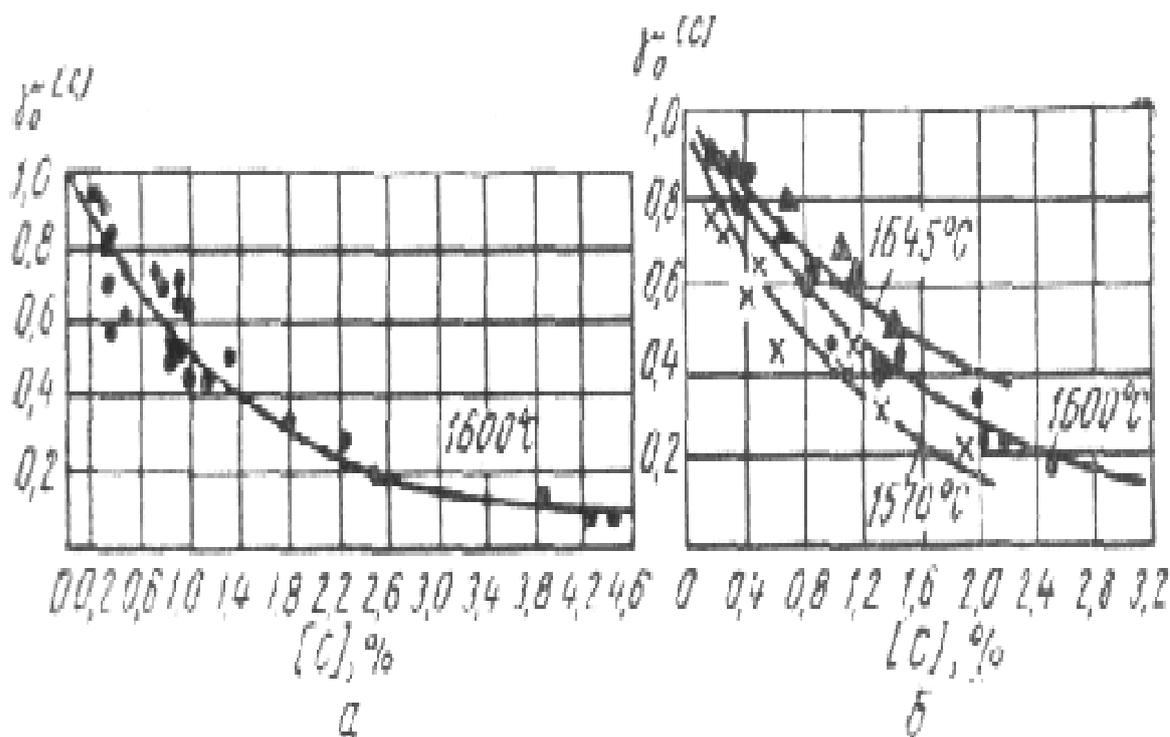
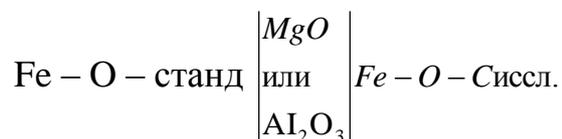


Рис.1.5. Изменение γ_O в зависимости от содержания углерода в металле: а - опыты в печи Таммана; б - в индукционной печи.

3. Непосредственное измерение активности кислорода в сплавах Fe-C - O при помощи концентрационного гальванического элемента:



Последний метод оказался относительно простым и плодотворным. При его помощи удалось исследовать изменения коэффициента активности кислорода по углероду ___ в пределах концентраций углерода от 0 до 4,6% и при температурах от 1570 до 1645°C. Результаты приведены на рис. 1.5.

$$I_{\text{gv}} I_{\text{ci}} = -0,275[C].$$

1.5. Роль королек металла в развитии реакции окисления углерода

При рассмотрении местоположения фронта реакции окисления углерода и механизма протекания этой реакции, а также при определении ведущего ее звена нельзя не учитывать того обстоятельства, что всплывающие из ванны печи в шлак пузырьки окиси углерода несут на себе металлическую оболочку. Эта оболочка при встрече пузырька со шлаком или в той или иной мере на поверхности шлак - газ разрушается и, в соответствии со вторым законом термодинамики, частички разорванной пленки принимают сфероидальную форму. Таким образом, при кипении ванны в шлаке всегда наблюдается множество капелек (королек), размеры которых преимущественно составляют 0,1 - 0,6 мм (в диаметре), но иногда доходят даже до нескольких миллиметров. Корольки постепенно опускаются в перемешиваемом пузырьками окиси углерода шлаке и снова возвращаются в металл.

Обладая относительно большой поверхностью контакта со шлаком, корольки обезуглероживаются так же, как ванна печи на контактной поверхности металл - шлак. Следует подчеркнуть, что наблюдаемое на практике резко пониженное содержание углерода в корольках по сравнению с концентрацией углерода в ванне свидетельствует о возможности окисления углерода на границе металл - шлак.

Рис. 1.6 иллюстрирует интенсивное обезуглероживание королек. Как видно из рисунка, имеется относительно значительный разброс экспериментальных данных, что объясняется зависимостью обезуглероживания королек не только от концентрации углерода в ванне, но и от ряда других факторов (окислительная способность и вязкость шлака, степень дисперсности королек, время их пребывания в шлаке и т. д.). В среднем можно считать, по М. Я. Меджибожскому, $D[C]_B = [C]_{мет} - [C]_H = 0,57[C]_{мет}$; по Е. В. Челищеву, $D[C]_B = 0,59[C]_{мет}$ (здесь $D[C]_B$ - изменение концентрации углерода вследствие его окисления в

королекках, $[C]_{мет}$ - концентрация углерода в ванне, $[C]_к$ - концентрация углерода в корольках) [9].

По мере перехода к нижним горизонтам шлака обычно наблюдается резкое возрастание числа корольков и их среднего размера. На этом основании Е. В. Челищев и считает, что в процессе кипения ванны имеет место развитая по вертикали

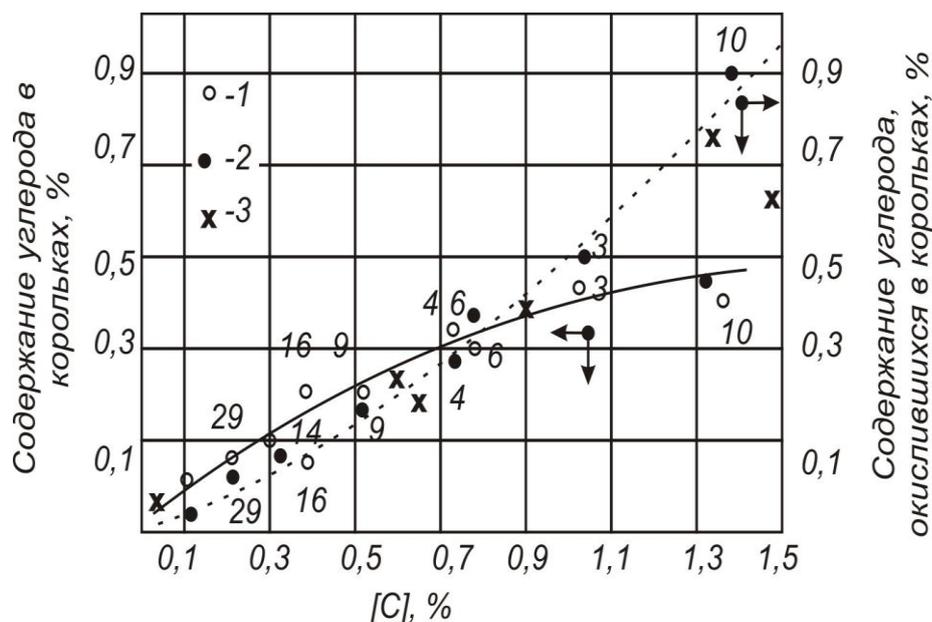


Рис. 1.6. Связь содержания углерода в мартеновской ванне и в корольках с количеством окислившегося в них углерода: 1 к 2 - по данным М. Я. Меджибожского; 3 - по данным Е. В. Челищева двухфазная область, где шлак и металл относительно тесно перемешаны и представляют собой как бы взаимную взвесь.

Естественно, что корольки должны интенсифицировать окисление углерода, так как, будучи обезуглероженными, они содержат повышенные концентрации кислорода. Возвращаясь в металл, корольки приносят с собой свою окисленную оболочку и разбавляют углеродистый металл. Кроме того, окисляясь за счет шлака, они вызывают понижение в нем концентрации ионов O^{2-} и тем ускоряют процесс перехода кислорода из атмосферы печи в шлак.

Так как атмосфера печи может считаться неисчерпаемым источником кислорода, некоторое понижение (O^{2-}) не только не затормаживает, а даже ускоряет процесс вследствие удаления системы от равновесия.

Для оценки эффективности и удельного влияния этих процессов на обезуглероживание ванны необходимо знать, сколько королек попадает в шлак за тот или иной промежуток времени и возвращается обратно в металл. Следует подчеркнуть, что до сих пор нет сколько-нибудь надежного метода решения этой задачи. Данные о количестве королек, находящихся в каждый данный момент в шлаке, полученные Tom son M., приведены на рис. 1.7. Количество королек определяется разностью интенсивностей двух потоков: забрасывания в шлак королек пузырьками окиси углерода и погружения королек в шлаке. Естественно, что роль королек в обезуглероживании металла определяется не разностью этих потоков, а абсолютной величиной каждого из них, в особенности последнего [10].

М. Я. Меджибожский рассчитал скорость выбрасывания королек в шлак, исходя из других соображений. Он предположил, что в каждый данный момент половина королек, находящихся в шлаке, поднимается вверх по инерции, а половина опускается и возвращается в металл.

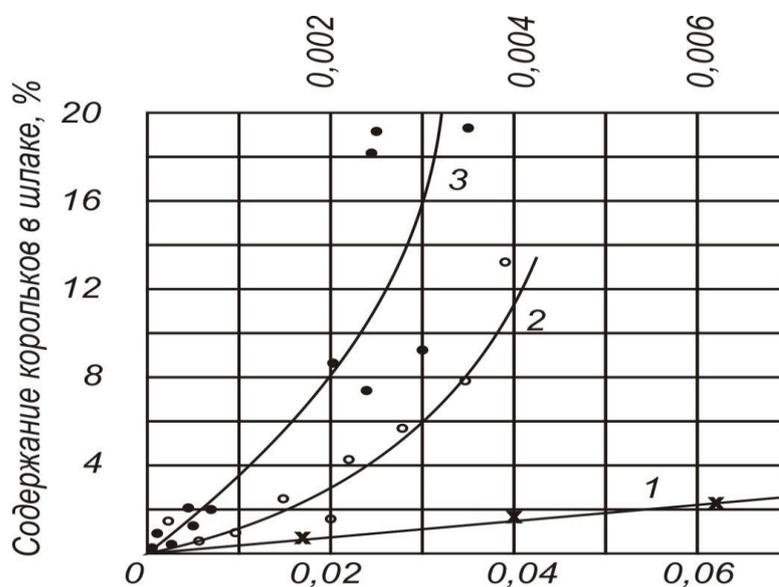


Рис.1.7. Количество королек в шлаке в зависимости от интенсивности окисления углерода: 1-мартеновская печь, данные М.Я.Меджибожского; 2-рециркуляционная печь, данные Е. В. Челищева; 3-рециркуляционная печь, данные Е. А. Казачкова. Верхняя шкала для кривой 1, нижняя - для кривых 2 и 3.

А.М. Самарин считает, что скорость опускания корольков в кипящем, интенсивно перемешиваемом шлаке можно определять по формуле Стокса. В этом, очевидно, заключается основная ошибка. Уравнение, полученное Меджибожским, имеет вид [11].

$$a = \frac{Kp_{\text{ш}} \omega}{200\tau} = 3,81 \frac{Kp_{\text{ш}} r^2}{h \dots n \dots},$$

где $Kp_{\text{ш}}$ - вязкость шлака.

Значения, получаемые из этого уравнения, также несколько завышены, хотя они и ниже, чем в работе И. А. Андреева. По экспериментальным данным о составе корольков М. Я. Меджибожский неправильно определил, что скорость окисления углерода в корольках в 5-8 раз больше, чем при конвертерных процессах. Однако М. Я. Меджибожский прав в принципе - количество корольков в шлаке и скорость поступления их в металл являются функциями параметров

$$v_c = \frac{d[C]}{d\tau}; \eta_{\text{ш}}; \frac{h_{\text{ш}}}{p_{\text{ш}}} = \frac{G_{\text{мет}}}{S y_{\text{ш}} \cdot 100}; \frac{1}{r^2},$$

здесь $G_{\text{мет}}$ - вес садки печи;

$Y_{\text{ш}}$ - удельный вес шлака;

S - площадь пода;

r - средний радиус корольков.

Очевидно, роль корольков в переносе кислорода в металл также определяется этими параметрами и, кроме того, окислительной способностью шлака [в форме $2Fe_{\text{ш}}$ или $2(FeO + Fe_2O_3)$]. Резюмируя, можно отметить: [10].

1. В разные стадии процесса плавки реакция окисления углерода может происходить в разных местах ванны. Об этом свидетельствуют такие явления, как совершенно различный вид кипящей ванны при одинаковой скорости окисления углерода, но с различными концентрациями углерода; наличие минимума переокисления металла (т. е. $D[O] = [O]_{\text{набл}} - [O]_{\text{равн}}$) то вблизи подины, то в средних горизонтах ванны;

отсутствие дегазирующего эффекта при интенсивном окислении углерода и при высоких защитных свойствах шлака, но при концентрациях углерода выше 1,4-1,2%, а также вполне отчетливая дегазация металла при тех же условиях, но при хорошо нагретой ванне и при концентрациях углерода ниже 1-1,2%; резкое непостоянство величины температурного градиента в толще ванны в разные периоды «доводки» металла.

2. При плавлении металла окисление углерода происходит преимущественно на поверхности кусков шихты и отчасти на границе соприкосновения металла с еще не сформировавшимся макроготерогенным железистым шлаком.

3. При высоком содержании углерода, высокой окисленности и макроготерогенности шлака, а также при невысокой температуре реакция окисления углерода развивается преимущественно на межфазной границе шлак - металл, что приводит к вспениванию шлака и не сопровождается обычно наблюдаемым благоприятным воздействием окисления углерода на состояние стальной ванны.

4. При концентрациях углерода ниже 1-0,8% и при достаточном нагреве ванны активизируется окисление углерода на контактной поверхности металл - наварка, сначала преимущественно за счет окислов наварки, а затем за счет растворенного, сверхравновесного по отношению к углероду кислорода. В это время концентрация кислорода в металле и избыточная против равновесной с углеродом его концентрация минимальна вблизи межфазной поверхности наварка - металл.

Одновременно реакция протекает и в подшлаковом слое за счет интенсивного потока кислорода из шлака и даже за счет кислорода корольков (при наличии благоприятных условий для зарождения пузырьков).

5. При достаточно развитом подовом окислении углерода создаются условия, благоприятные для протекания этой реакции во всем объеме ванны на поверхности всплывающих в ней пузырьков. Этот процесс

развивается особенно интенсивно при высоких температурах, относительно малых вязкостях металла и при концентрациях углерода в пределах 0,8 - 0,2 %.

6. Окисление углерода на поверхности всплывающих неметаллических включений не имеет существенного значения.

7. При продувке ванны кислородом углерод окисляется так же, как и в конвертерных процессах на контактных поверхностях пузырьков и полостей, заполненных кислородом и забрасываемых в объем металла капелек высокожелезистого шлака (или просто окислившегося железа), а также на уже сформированных межфазных границах за счет растворяемого в металле и выпадающего в области более низких температур из раствора кислорода. Скорость окисления углерода в этом случае значительно ниже, чем в конвертерах, так как она определяется турбулентным массопереносом кислорода в металле и встречным движением углерода, никогда не достигающим возможных в конвертерах значений.

Таким образом, в реальных условиях плавки в мартеновской печи имеются условия, благоприятные для зарождения газообразной фазы. В каждый данный момент плавки, по-видимому, процесс окисления углерода протекает в разных участках ванны, и можно говорить лишь о фронте преимущественного развития реакции окисления углерода в тот или другой момент плавки.

Зарождение новой газообразной фазы создает некоторые трудности в процессе окисления углерода и вызывает переокисление ванны.

1.6. Вторичное окисление металла, раскисление вне печи

При выдержке металла в мартеновской печи после его раскисления неизбежно происходит вторичное окисление металла. Особенно интенсивно этот процесс протекает в условиях основных печей, где высоки активности ионов кислорода и железа в шлаке и вязкость шлака обычно не очень велика. Вследствие этого при основном мартеновском процессе практически невозможно избежать угара раскислителей и повышения содержания в металле как растворенного кислорода, так и кислорода, связанного в виде неметаллических включений. Неизбежность поддержания окислительной атмосферы в плавильном пространстве мартеновских печей исключает возможность остановки этого процесса. Конечно, интенсивность передачи кислорода зависит от очень большого числа факторов, и в некоторой степени ее возможно регулировать. Поэтому приводимые в литературе данные об угаре раскислителей или о повышении концентрации кислорода в металле следует рассматривать лишь как ориентировочные.

Необходимо учитывать наряду с другими факторами и окисляющее действие рабочих слоев наварки пода. Все окислительные процессы в кислой мартеновской печи протекают гораздо медленнее, но все же достаточно интенсивно, чтобы отражаться на содержании кислорода и неметаллических включений в стали, выплавляемой активным процессом.

На рис.1.8. приведены кривые изменения состава металла и неметаллических включений в процессе раскисления при выплавке Cr - Ni - Mo стали в кислой мартеновской печи активным процессом. Из рисунка видно, что одновременно с отстаиванием неметаллических включений протекает и процесс поглощения кислорода, относительная интенсивность которого постепенно возрастает, что приводит к некоторому увеличению содержания кислорода и окисных включений в металле [12].

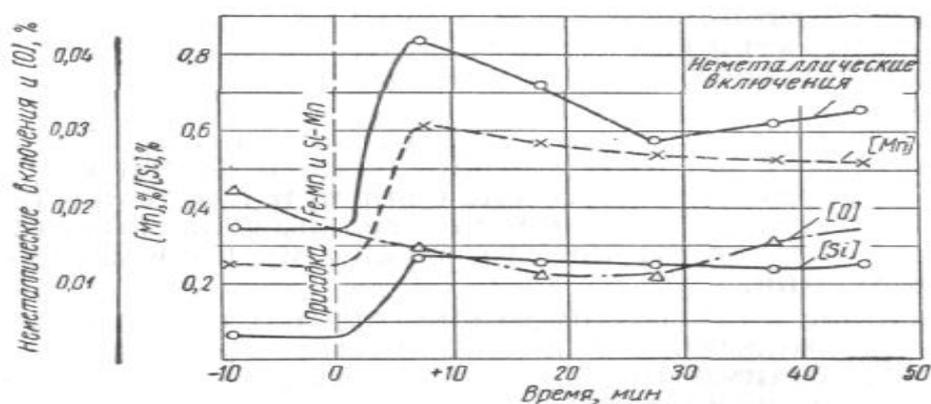


Рис.1.8. Изменение состава металла и количества неметаллических включений при раскислении и выдержке хромоникельмолибденовой стали, выплавленной в кислой мартеновской печи активным процессом.

Следует полагать, что аналогичный процесс имеет место и при раскислении готового металла в конвертере (основном или кислом). Однако относительно невысокий окислительный потенциал шлаков бессемеровского процесса приводит к тому, что повторное окисление в этих условиях менее развито по сравнению с основным процессом. Тем не менее ранее полученные данные на Енакиевском заводе и на заводе им. Петровского показали, что угар марганца в случае раскисления твердым ферромарганцем в конвертере значительно (на 30 - 40%) выше, чем при раскислении жидким ферромарганцем при сливе металла в ковш. Судя по зарубежным данным, при томасовском процессе угар раскислителей еще выше, так как конечные шлаки при плавке на малоуглеродистый металл обладают высоким окислительным потенциалом.

Примерно аналогичные условия существуют и при кислородно-конвертерном процессе. Балансы обнаруживают существенный угар раскислителей, что, конечно, является надежным показателем развития повторного окисления.

Как правило, раскислители вводят в ковш, поэтому при выпуске металла через сливное отверстие и при последовательном сходе металла и шлака удается иметь угар раскислителей на том же уровне, что и при основном мартеновском процессе, а иногда и ниже.

Конвертерные шлаки обычно более вязки и тугоплавки по сравнению с мартеновскими. Поэтому при разливке они быстро теряют свою реактивоспособность и вторичного окисления в ковше при разливке кислородной конвертерной стали обычно не наблюдается.

Наименьшее развитие повторных окислительных процессов, несомненно, имеет место в дуговой печи, в особенности в основной. Однако в условиях дуговой печи при производстве высокоответственных сталей даже незначительное повышение содержания кислорода приводит иногда к резкому понижению качества готовой продукции.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что следует, насколько это возможно, позднее вводить раскислители, исходя не только из необходимости уменьшения их угара, но и в интересах понижения количества включений.

Все это позволяет поставить вопрос о раскислении вне печи (при сходе металла по желобу и в ковше), даже при выпуске сталей высокоответственных назначений. Против раскисления вне печи выдвигают следующие возражения: 1. Невозможность произвести корректировку состава металла в случае неправильного расчета количества раскислителей или каких-либо неполадок при выпуске. 2. Охлаждение металла при вводе раскислителей и легирующих элементов. 3. Неравномерность распределения раскислителей и легирующих при загрузке их в ковш. 4. Невозможность фиксировать содержание углерода в металле перед выпуском.

При хорошо налаженном контроле хода плавки по объективным показателям (точно работающий экспресс-анализ металла, измерение температуры термомпарами погружения, определение окисленности металла при помощи концентрационного по кислороду элемента - актинометра и т. п.) и некотором навыке ошибки могут быть минимальными.

Охлаждение металла может быть устранено двумя способами:

1. Использование экзотермических ферросплавов (FeMn, FeCr), при изготовлении которых в состав брикетов вводят в порошкообразном состоянии алюминий и ферросилиций и некоторое количество окислителей (натриевая или калиевая селитра, пюролизит и т. д.). Источники тепла и кислорода вводят из расчета развития тепла, достаточного для компенсации потерь тепла при плавлении ферросплава (500-600 кДж/кг). Характерно, что образование при окислении кремния и алюминия дисперсных капелек алюминатов и силикатов щелочных металлов способствует очищению металла от неметаллических включений, которые легко ассимилируются жидким окисным расплавом и всплывают вместе с коалесцирующими его каплями.

2. Использование сбалансированных по теплу сплавов. Этот метод применим в случаях выплавки сталей, легированных несколькими элементами (например, Si и Cr или Cr и Ti), и заключается в том, что используют комплексные сплавы, в составе которых один из элементов, растворяясь и окисляясь кислородом металла, выделяет достаточное количество тепла для плавления и растворения другого компонента сплава.

Так, например, применение силикохрома Si-Cr или сплава хрома с титаном значительно выгоднее, чем применение ферросилиция и феррохрома или ферротитана и феррохрома. Хорошие результаты могут быть также получены при вводе отходов металлического титана вместе с феррохромом.

Точными лабораторными экспериментами установлено, что даже при растворении относительно легкоплавких ферросплавов наблюдаются две стадии этого процесса [13].

1. Тепловой период, когда на куски холодного ферросплава намораживается некоторое количество металла и постепенно расплавляется по мере прогрева ферросплава. Конец теплового периода

может быть определен, когда n равно единице, т. е. когда вся масса нагретого металла расплавится (рис.1.9).

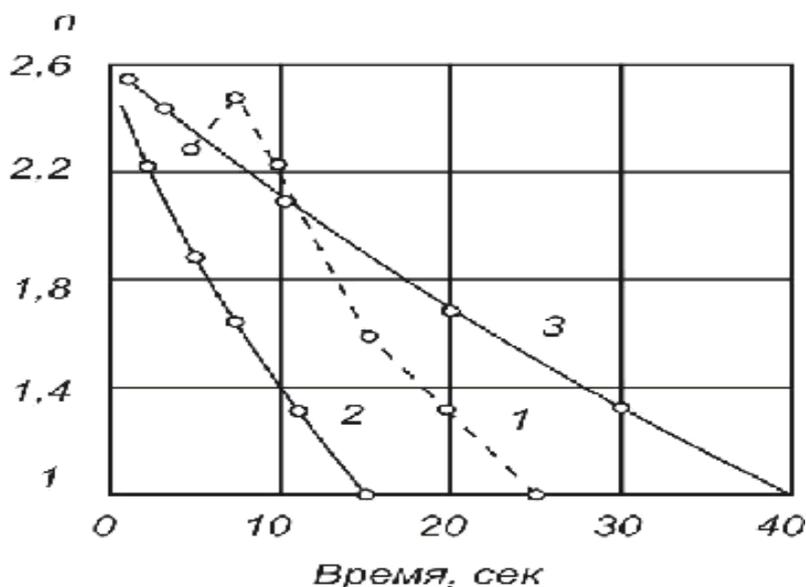


Рис.1.9. Изменение относительной массы образца в тепловой период G_0 ввода ферросплавов: 1 - по экспериментальным данным; 2 и 3 - теоретические (расчетные) кривые для тепловых потоков от жидкого металла.

2. Диффузионный период, когда прогретый ферросплав плавится и растворяется в металле.

В тех случаях, когда металл незначительно перегрет над точкой ликвидуса, намораживается особенно толстый слой металла и его последующее растворение определяет время, необходимое, для равномерного распределения легирующего или раскисляющего элемента (это подтверждается теплотехническими расчетами, довольно хорошо совпадающими с экспериментом, как видно из рис. 1.9).

Таким образом, неравномерность распределения раскислителей и легирующих при присадках их в ковш может быть устранена при достаточном перегреве металла перед выпуском и при некоторой выдержке металла в ковше.

Большое значение имеет распределение присадок раскислителей в ковш во времени. Естественно, что основным требованием в этом случае является равномерное распределение раскисляющих (или легирующих)

компонентов во всем объеме металла. Однако это не означает необходимости непрерывного введения ферросплавов на протяжении всего времени стекания металла в ковш. Следует иметь в виду, во-первых, значительную потерю ферросплавов в шлаке, если присадка ферросплавов затягивается до появления на желобе шлака. Во-вторых, необходимо учитывать энергичное перемешивающее действие падающей в ковш струи металла. Конечно, это действие зависит от качества разделки отверстия, высоты падения струи металла, емкости ковша и т. п. Все эти факторы с трудом поддаются оценке, но все же можно считать, что для малых печей (емкостью до 100-150 *m*) вся ковшевая присадка раскислителей должна быть введена за время наполнения первой (нижней) половины ковша. Для крупных печей присадка раскислителей и легирующих должна производиться непрерывно и с постоянной интенсивностью на протяжении наполнения 0,5 ковша.

Нельзя также согласиться с тем, что раскисление нужно проводить в печи для фиксирования заданной концентрации углерода. Как крайнюю меру можно принять частичное раскисление в печи, основное же внимание должно быть направлено на разработку и внедрение экспрессных методов определения углерода и повышение точности этих анализов [14].

ВЫВОДЫ

1. Сделан анализ современного состояния и перспектив производства стали в мартеновской печи.
2. Выбраны объекты и методика исследования.
3. Исследованы реакции окисление углерода, как основного процесса получения стали в мартеновских печах.
4. Исследованы поведение серы в основном мартеновском процессе, как наиболее вредной примеси в готовом металле.
5. Исследована новая технология удаления серы с использованием электрического тока.
6. Показано, что выделение SO_2 на аноде протекает значительно быстрее, чем окисление серы шлака кислородом воздуха без применения тока.
7. Скорость окисления серы на электродах должна зависеть от плотности тока, для этого необходимо проведение дополнительных исследований.
8. Комплекс проведенных исследований позволил изучить химические реакции, протекающие в мартеновской печи и на этой основе разработать технологии получения качественной стали при условиях логистики.

ЗАКЛЮЧЕНИЯ

Актуальность работы. В прогрессе экономики одной из основных составляющих является развитие современного высокоэффективного промышленного комплекса, который должен обеспечить повышение благосостояния её народа.

Одной из основных составляющих этого комплекса является горно-металлургическая промышленность. В этот комплекс входят горнодобывающие обогатительные и металлургические предприятия, из которых важнейшими являются Навоиский, Алмалыкские комбинаты, а также ОАО «Узметкомбинат», работа которых тесно связаны между собой. Например, без мелющих шаров, производимых в мартеновском цехе ОАО «Узметкомбината», работа дробильно-обогатительных комплексов АГМК и АГМК вообще невозможно.

Данная отрасль производства развивается несмотря на большие трудности, связанные с разрывом экономических связей и трудностями с обеспечением сырьем и комплектующими.

Преимущества основного мартеновского процесса по сравнению с бессемеровскими, томасовским, дуговой сталеплавильной печи, агрегатом САНД (сталеплавильной агрегат непрерывного действия) способами производства стали создали условия для его быстрого развития и широкого распространения почти во всех индустриальных странах мира. По этой причине почти половина мирового производства стали выплавляется в мартеновских печах.

В последние годы предпринимаются усиленные поиски интенсификации мартеновского процесса, проводимые во всем мире, и появление различных усовершенствований мартеновского процесса, как-то: продувка с помощью сводовых фурм, применение газокислородные сводовых горелок, применение печей тандем, использование различных вариантов воздушной и воздушно-кислородной продувки и т.д.

Такие достоинства основного мартеновского процесса, как неприхотливость в отношении шихты и возможность переплава весьма разнообразных по химическому составу и физическим свойствам шихты, возможность выплавки самых разнообразных углеродистых, низко- и среднелегированных сталей для широкого круга потребителей, пригодность различных видов топлива для отопления мартеновских печей, а также многие другие преимущества обеспечат этому способу ещё в течение длительного периода времени ведущую роль среди всех способов производства стали.

В этой связи тема магистерской диссертации, посвященная изучению поведения различных элементов в мартеновской печи и разработка мероприятий по усовершенствованию процесса является **АКТУАЛЬНОЙ**.

Степень изученности проблемы. Вопросами производства стали в мартеновских печах в течение длительного времени занимаются практически во всех странах, имеющих черную металлургию. Отличительной особенностью выплавки стали в ОАО «Узметкомбинат», является то обстоятельство, что металл целиком выплавляется из вторичного металлического лома и не добавляется жидкой чугуна. Это вносит существенные коррективы в поведение различных элементов при плавке, и требуют детального изучения. Именно это требования и является задачей диссертационной работы.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертационная работа выполнена в соответствии с Государственной бюджетной научно-исследовательской работой кафедры «Металлургия» по теме: «Совершенствование технологии переработки руд и концентратов черных и цветных металлов, направленных на повышение комплексности использования сырья и охраны окружающей среды».

Цель исследования заключается в исследовании поведения ряда элементов, присутствующих в обязательном порядке в готовой стали, при

выплавке металла в мартеновской печи. Это даст возможность управлять технологическим процессом с минимизацией выгорания полезных компонентов при одновременно максимальном окислении вредных составляющих.

Объект исследования: Объектом исследований являются те же шихтовые материалы, которые используются при выплавке стали в мартеновском цехе ОАО «Узметкомбинат».

Предмет исследования – предметом исследования явилось исследование процессов окисления углерода и серы в ходе выплавки стали в мартеновских печах. Особое внимание уделено разработке новых технологий выделения серы из расплава с использованием современных технологий. Исследовано также распределение марганца между шлаком и металлом и даны рекомендации по дополнительному рафинированию стали.

Методы исследования. В работе использованы современные физические, физико-химические и химические методы исследований. Большой фактический материал был получен при анализе рабочих паспортов журналов смен мартеновского цеха.

Научная новизна. Исследована реакция окисления углерода за счет кислорода, растворенного в сталеплавильной ванне. Показано, что этот процесс является определяющим при получении стали из чугуна и вторичного металлического лома. Установлена положительная роль газов, выделяющихся в ходе окисления углерода, на течение восстановительных процессов, перемешивание ванны и выравнивания температуры по всему объему ванны.

Разработана и опробована новая технология обессеривания расплава на базе современных технологий. Установлена закономерность распределения марганца между двумя несмешивающимися расплавами: шлаком и металла.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость выполненной диссертационной работы заключается в том, чтобы использовать результаты окисления углерода и выделяющиеся при этом газы для перемешивания ванны, выравнивания состава и температуры расплава. Отличительной особенностью данного процесса от классических технологий заключается в том, что у нас сталь выплавляется целиком из вторичного сырья без добавления чугуна, являющегося основным источником углерода. В нашем случае углерод приходится вводить извне и на этой основе выплавлять сталь.

Практическая значимость заключается ещё в том, что создается возможность выплавки качественной стали, например шаровой стали марки ШС-1 и ШС-2 целиком из вторичного сырья без использования чугуна. Это имеет большое практическое значение для нашей республики, т.к. без шаровой стали невозможно работа таких гигантов как Навоийский и Алмалыкский горно-металлургические комбинаты. В мартеновскую печь чугун не добавляется ввиду его отсутствия в республике.

Реализация результатов. Реализация полученных результатов может быть реализована в ОАО «Узметкомбинат», в литейных цехах НГМК, АГМК, а также во всех машиностроительных заводах, имеющих металлургический передел. Кроме того, основные результаты диссертации используются при ведении учебных занятий для бакалавров направления 5310300 «Металлургия» по предметам «Производство стали», «Комплексное использование сырья в металлургии».

ЛИТЕРАТУРА

1. Каримов И.А. Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана. – Т. Узбекистан. 2009. – 56 с.
2. Каримов И.А. Наша главная задача – дальнейшее развитие страны и повышение благосостояния народа. – Т.: Узбекистан, 1997. – 315 с.
3. Каримов И.А. Узбекистан на пороге XXI века: угрозы безопасности, условия и гарантии прогресса. – Т.: Узбекистан, 1997.- 315 с.
4. Фарманов А.К. Стальные реки Бекабада, - Т.: Шарк. 2008. – 184 с.
5. Кудрин А.С. Metallurgy стали. М.: Metallurgy. 2003. – 437 с.
6. Бигеев К.И. Производство стали. М.: Metallurgy. 2007. – 411 с.
7. <http://WWW> черная металлургия / .ru.
8. Wilson A. TSP. A new method of this slab casting and rolling//Metallurgical Plant and Technology.1994. v.17. No3.p.122-130.
9. Груш-Грисимайлог В.Е. Производство стали. М. Metallurgy–2003.– 431 с.
10. Tomson M. The Total a Free Energies of Formation pf the Oxides of Metals. New-York. 2002. v.2. – 275 p.
11. Samarin M. a. Chipman J. Metals Technology. 2007/ January. Trans. AIME. 2007. v.125 p.331.
12. Samarin A.M. ЖФХ. 2007. № 9 с.1027-1033.
13. Рыбаков Л.С. Труды Екатеринбургского политехнического университета. М.Металлургия. 2005 ш. № 52. с. 52-72.
14. Юсупходжаев А.А.Производство стали.Ташкент.ТашГТУ.2002–126 с.
15. <http://WWW> taobao. ru/ metallurgiya./-1. ht. n1.
16. Юсупходжаев А.А. Теория и расчеты процессов производства стали. Ташкент. ТашГТУ.2008. – 133 с.
17. Мчедлишвили В.А. Роль марганца в устранении вредного влияния серы на качество стали. М. Metallurgy. 2000. – 272 с.
18. Юсупходжаев А.А. Термодинамика и кинетика металлургических процессов. Т. ТашГТУ. 2009. – 82 с.
19. Близнюков С.А. Теория и технология новых процессов в металлургии стали. Сб. трудов МИСиС. 2006. – 181 с.
20. Кудрин В.А. Сталь. 2000. № 7. с.599 – 602.
21. <http://WWW>. mineral. Ru/ifoblock./misis.
22. Борнацкий Н.И. Десульфурация мартеновской стали. М. Metallurgy. 2005. – 397 с.
23. Юсупходжаев А.А. Новые технологии в черной металлургии. Ташкент. ТашГТУ. 2010. – 52 с.
24. Xudoyarov S.R. Yusupходjayev A.A., Valiyev X.R. Rangli va qora metallarni ishlab chiqarish. O'quv qo'lanma. – Toshkent: Nosir. 2012. – 296 б.