

УДК 669.162

**Н.М. Можаренко, А.А. Параносенков, Д.Н. Тогобицкая, Г.В. Панчоха****К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАСЫЩЕНИЯ УГЛЕРОДОМ  
ПЕРЕДЕЛЬНОГО ЧУГУНА ДОМЕННОЙ ПЛАВКИ**

Выполнен анализ, систематизация и уточнение существующих зависимостей определения содержания углерода в чугуне и концентрации насыщения чугуна углеродом. Обоснована перспективность изучение вопросов растворения углерода в чугуне.

В практике ведения доменной плавки при регламентации компонентного состава чугуна основное внимание до настоящего времени уделялось содержанию кремния, серы и фосфора. Причем если содержание фосфора, учитывая то, что он восстанавливается и полностью переходит в чугун, как правило, определяется балансом его в шихтовых материалах, то содержание кремния и серы в конечном составе чугуна определяется тепловым состоянием ведения процесса, свойствами шлаков и качеством исходных железосодержащих шихтовых материалов, качеством и расходом кокса. Следует также отметить, что уровень содержания кремния в чугуне выполняет не только роль качественного показателя для дальнейшего передела, но и является показателем теплового состояния хода доменной плавки.

Второму по уровню содержания в передельном чугуне элементу – углероду – в практике ведения доменной плавки отводится факультативная роль, а качественный показатель по этому элементу является обязательным только в сталеплавильном переделе. Однако в последние 10–15 лет в мировой практике ведения доменной плавки концентрации углерода в чугуне уделяется все больше и больше внимания по ряду причин.

Во–первых, уровень содержания углерода в чугуне главным образом определяется тепловым состоянием процесса плавки и в первую очередь – металлоприемника. Это говорит о том, что содержание углерода в чугуне может быть использовано для контроля теплового состояния низа печи. Во–вторых, содержание углерода в чугуне в значительной мере определяется качеством кокса, поступившего в заплечики и металлоприемник. Это, в конечном итоге, может служить показателем дренажного состояния горна. В–третьих, учитывая то, что уровень содержания углерода в чугуне может в разной степени влиять на растворение углерода углеродистых огнеупоров металлоприемника, что, в общем, будет определять стойкость этого важнейшего элемента доменной печи.

Теория растворения углерода в железе заложена в работах Чернова Д.К., Куликова И.С. и Ростовцева С.Т. Однако результаты этих работ не получили широкого практического применения в доменной плавке.

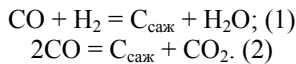
Анализ диаграммы Fe–C и изучение реального состава чугунов доменной плавки показывают, что физико–химические их свойства в значительной мере определяются уровнем насыщения чугуна углеродом. Определение этого параметра чугуна посвящено ряд работ [1,2,3,4].

Металлическое железо – продукт восстановления руд – появляется в нижней части шахты и распаре доменной печи. При большом избытке углерода в печи получение чистого железа даже в начальный момент его появления затруднительно. При извлечении из шахты проб материалов в них находят губчатое железо, содержащее около 1–2% углерода. По мере опускания материалов в доменной печи и их дальнейшего нагрева, железо растворяет в себе углерод в увеличивающемся количестве. При этом температура плавления его снижается, металл плавится и в виде капель стекает в горн. Окончательный состав чугуна формируется в горне печи [5].

В доменной печи создаются благоприятные термодинамические и кинетические условия для насыщения металла углеродом. Термодинамические условия проявляются через возможность начала науглероживания шихтовых материалов в твердом состоянии и через высокую растворимость углерода в чугуне. Согласно диаграмме состояния железо – углерод предельная концентрация углерода в твердом железе при температуре 1148<sup>0</sup>C составляет 2,14%, а в жидком железе при той же температуре – 4,38%. С повышением температуры до 1540<sup>0</sup>C растворимость увеличивается до 7%. Увеличение температуры чугуна на 100<sup>0</sup>C повышает ее на 0,254%. Экспериментально установлено, что снижение температуры 1 т чугуна на 100<sup>0</sup>C приводит к выделению 2,6 кг углерода [6]. Наиболее благоприятные кинетические условия обеспечиваются при непосредственном (прямом) и длительном контакте движущихся струек и капель расплавленного металла с поверхностью раскаленного кокса.

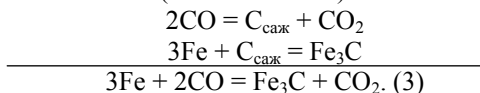
Обобщение экспериментальных данных [5] позволяет выделить 4 стадии науглероживания железа в доменной печи:

На первой стадии при температурах в интервале 400–1000<sup>0</sup>C происходит выпадение сажистого углерода на поверхности свежавосстановленного железа по реакциям:



Все факторы, способствующие протеканию этих реакций, вызывают увеличение содержания углерода в чугуне (увеличение давления в печи, высокая восстановимость железосодержащих материалов, увеличение основности, повышение содержания водорода в газовой фазе и др.).

Вторая стадия связана с первой и характеризуется диффузией  $\text{C}_{\text{саж}}$  в массу металлического железа ( $t = 950\text{--}1150^0\text{C}$ ):



Третья стадия – плавление металла с содержанием примерно 2%С при температуре выше 1150<sup>0</sup>С и стекание капель по коксовой насадке с растворением углерода кокса в металле:



Четвертая стадия науглероживания – это процесс, протекающий в металлоприемнике. Здесь продолжается растворение углерода кокса в жидком металле (связано с температурой в горне, временем пребывания и составом чугуна в горне), идет окисление углерода чугуна в фурменных очагах (связано с окислительным потенциалом, температурно–тепловым уровнем и площадью фурменных очагов) и при определенных (нестационарных) условиях происходит растворение чугуном углеродистой футеровки металлоприемника.

По аналогии с процессом восстановления железа, по мнению авторов [5], первые 2 стадии науглероживания могут быть названы «косвенным» науглероживанием, а вторые две – «прямым» науглероживанием.

Наличие в чугуне примесей, образующих растворяющиеся в чугуне карбиды (Cr, Mn, V и Ti), способствует растворению в чугуне большого количества углерода. Так при 1400–1500<sup>0</sup>С увеличение содержания марганца в чугуне на 1% (0–9% Mn) повышает содержание углерода на 0,02%. Примеси, не образующие растворимых в железе карбидов, а вступающие в химическое взаимодействие с железом (Si, P и S), понижают концентрацию углерода в чугуне [7].

Процессы растворения углерода в чугуне в доменной печи фундаментально не исследовались, как, например, процессы растворения в нем серы, несмотря на то, что знание процессов растворения углерода и формирование конечного его содержания в чугуне важно для определения:

- условий образования карбидного гарнисажа на футеровке доменной печи;
- путей уменьшения эрозии углеродистых огнеупоров металлоприемника доменной печи;
- условий взаимодействия чугуна, кокса и шлака в горне и заплечиках доменной печи;
- теплового состояния доменной печи;
- качества кокса, приходящего в металлоприемник;
- прогнозирования конечного химического состава чугуна;
- чистоты коксового « тотермана » ;
- величины порозности слоя кокса на уровне чугунных леток;
- рациональных графиков выпусков чугуна;
- экологических аспектов данной проблемы – выделения графитовой спели на литейном дворе;
- технологической целесообразности « искусственного » науглероживания чугуна, которое приводит к вытеснению вредных примесей;

- более рациональных конструкций и геометрических размеров горна доменной печи;
- газопроницаемости и дренируемости горна;
- зависимостей влияния различных факторов на содержания углерода в чугуне;
- теоретического обоснования и аналитической оценки этих зависимостей;
- вязкости шлака, при повышенном содержании коксовой мелочи в нем.

Процессы растворения углерода в чугуне в недавнем прошлом привлекали внимания английских, японских, австрийских, китайских, австралийских и хорватских учёных и практиков [8, 9, 10, 11, 12].

Исследования хорватских ученых, показали, что основное влияние на содержание углерода в литейном доменном чугуне оказывает температура дутья и содержание кремния в чугуне [11].

Наиболее важны достижения австралийских специалистов металлургического завода Порт Кембла фирмы ВНР (Австралия) в разработке практических технологических аспектов уровня насыщения чугуна углеродом. Ими были разработаны методы оценки чистоты коксового тотермана (наличие в нем мелочи) и определения порозности слоя кокса на уровне чугунной летки [12]. Ими также было обращено внимание на развитие процесса растворения чугуном углерода углеродистых огнеупоров в футеровке металлоприемника. В этих же работе состояние тотермана оценивали с помощью так называемого индекса его чистоты. Показано, что при замусоренном и менее проницаемом слое кокса время и поверхность контакта чугуна с коксом в горне увеличивается, что усиливает растворение углерода в чугуне, при этом индекс чистоты тотермана по наличию в нем коксовой мелочи уменьшается. Поэтому этот индекс может быть использован для характеристики газопроницаемости и дренажной способности горна, которая также зависит и от величины вязкости шлака, а вязкость шлака, в свою очередь, зависит от наличия в нем углеродистой мелочи [13]. После выдувки доменной печи № 5 завода Порт Кембла фирмы ВНР установили, что порозность слоя кокса у лещади была больше, чем на уровне летки из-за всплывания коксовой мелочи и ее попадания в шлак. Сделаны выводы о полезности опускания тотермана на поверхность лещади и его последующего всплывания, и целесообразности организации дренажа чугуна в районе чугунной летки по наиболее коротким траекториям.

В то же время четкого анализа и уточнения зависимостей влияния различных факторов на содержания углерода в чугуне не встречается в публикациях на тему растворения углерода в чугуне. Именно уточнение и анализ зависимостей влияния различных факторов на содержания углерода в чугуне и формулировка теоретического обоснования и было целью исследования.

Полученные к настоящему времени и достаточно известные зависимости для определения содержания углерода в чугуна (или концентрации насыщения чугуна углеродом) (табл.1) можно условно разделить на 2 вида:

1. Зависимости, выведенные на основе множественной регрессии. Они, в свою очередь, делятся на:

1.1 Зависимости, учитывающие содержание различных примесей чугуна.

1.2 Зависимости, учитывающие, кроме температуры чугуна и содержания в нем различных примесей, еще и параметры доменной плавки, содержание в колошниковом газе монооксида углерода и водорода, парциальное давление CO в колошниковом газе или только учитывающие параметры доменной плавки.

2. Зависимости, выведенные на основе теоретических положений, учитывающие содержание различных примесей чугуна и его температуру.

Нами брались для анализа и уточнения погрешности расчетных значений содержания углерода в чугуна от фактических следующие зависимости определения содержания углерода в чугуна и концентрации углерода в насыщенных (по углероду) растворах зависимости (1–4, 7–9).

На основе обобщения данных работы [1] нами были выведены 2 зависимости определения насыщенной концентрации углерода в чугуна – (10) и (11).

Зависимость (10) выведена нами для нормальных условий, а зависимость (11) учитывает условия работы ДП–9 за соответствующий период.

Были проведены анализ зависимостей и расчеты с их использованием по данным работы за март 2001 г. доменной печи №9 КГГМК «Криворожсталь», полезным объемом 5000 м<sup>3</sup>.

Результаты расчетов представлены на рисунках 1 и 2.

Для каждой зависимости проводился расчет относительной погрешности по формуле: Погреш. =  $((C_{\phi} - C_p) / C_{\phi}) \cdot 100\%$ , (5)

где  $C_{\phi}$  – фактическое содержание углерода в чугуна, %,

$C_p$  – расчетное содержание углерода в чугуна, %.

Также проводился расчет средних значений относительных погрешностей, представленных в табл.2

Из рис.1 следует, что зависимости (1) и (2), выведенные на основе множественной регрессии применительно к конкретным условиям, дают большую погрешность. Это объясняется применением новых технологий доменной плавки и изменением конструкции горна доменной печи.

Зависимость (3) по своему содержанию идентична зависимостям определения концентрации насыщения чугуна углеродом.

Перевод ат.% в весовые осуществляется по формуле:

$$N_C (\text{вес.}\%) = \left( \frac{N_C \cdot 12}{N_C \cdot 12 + (1 - N_C) \cdot 56} \right) \cdot 100\%. \quad (6)$$

Здесь Ni, Cr, Ti, V – содержание соответственно никеля, хрома, титана и ванадия в чугунае, %.

Таблица 1 – Зависимости для определения содержания углерода в чугунае и концентрации углерода в насыщенных по углероду растворах

Номер зависимости	Источник	Зависимость
1	А. Д. Гоглиба [14]	$C = 4,6 - 0,27 \cdot Si - 0,32 \cdot P + 0,03 \cdot Mn$
2	[15]	$C = 4,23 - 0,312 \cdot Si - 0,33 \cdot P + 0,066 \cdot Mn$
3	[2]	$C = 1,34 + 0,00254 \cdot t_{\text{ч}} - 0,3 \cdot Si + 0,027 \cdot Mn - 0,35 \cdot P - 0,2 \cdot S$
4	[1]	$C = 1,34 + 2,54 \cdot 10^{-3} \cdot t_{\text{ч}} - 0,3 \cdot Si$
5	[16]	$C = (1,34 + 2,54 \cdot 10^{-3} \cdot t_{\text{ч}} - 0,305 \cdot Si - 0,372 \cdot P - 0,375 \cdot S + 0,023 \cdot Mn) \cdot K_C$
6	[5]	$C = -8,62 + 28,8 \cdot (CO / (CO + H_2)) - 18,2 \cdot (CO / (CO + H_2))^2 - 0,244 \cdot [Si] + 0,00143 \cdot t_{\text{ч}} + 0,00278 \cdot p_{\text{CO}}^{\text{к.г}}$
7	Куликова И.С. [1]	$C_{\text{насыщ}} = N_C + \Delta C, \%$ $N_C = 10^{(-560/(t + 273) - 0,375)}$ $\Delta C = -0,34 \cdot Si - 0,33 \cdot P - 0,38 \cdot S + 0,022 \cdot Mn$
8	[17]	$C_{\text{насыщ}} = 1,34 + 0,00254 \cdot t_{\text{ч}} - 0,30 \cdot Si - 0,34 \cdot P - 0,39 \cdot S - 0,045 \cdot Ni + 0,024 \cdot Mn + 0,05 \cdot Cr + 0,14 \cdot Ti + 0,08 \cdot V$
9	Австрийская фирма «VOEST-ALPINE Industrieanlagenbau»	$C_{\text{насыщ}} = 1,34 + 0,0025 \cdot t_{\text{ч}} - 0,34 \cdot Si$
10	ИЧМ	$C_{\text{насыщ}} = 1,34 + 2,54 \cdot 10^{-3} \cdot t_{\text{ч}} - 0,34 \cdot Si - 0,33 \cdot P - 0,38 \cdot S + 0,022 \cdot Mn$
11	ИЧМ	$C_{\text{насыщ}} = 1,34 + 2,51 \cdot 10^{-3} \cdot t_{\text{ч}} - 0,34 \cdot Si - 0,33 \cdot P - 0,38 \cdot S + 0,022 \cdot Mn$

где Si, P, Mn и S – содержание соответственно кремния, фосфора, марганца и серы в чугунае, %;

$t_{\text{ч}}$  – температура чугуна, °C,

$K_C$  – корректирующий коэффициент.

CO, H<sub>2</sub> – содержание в колошниковом газе монооксида углерода и водорода, %;

$p_{\text{CO}}^{\text{к.г.}}$  – парциальное давление CO в колошниковом газе, кПа.

$N_C$  – атомная концентрация углерода в железе, %;

Это обусловлено тем, что выражение вида  $(1,34 + 0,00254 \cdot t_{\text{ч}})$ , приведенное в работе [1] выведено на основе анализа диаграммы состояния «железо–углерод». Оно определяет равновесную (насыщенную) концентрацию углерода в жидком железе. Как показано выше, при увеличении температуры сплава на 100°C, равновесная концентрация углерода увели-

чивается на 0,254%, а при охлаждении теряет практически столько же (0,26%).

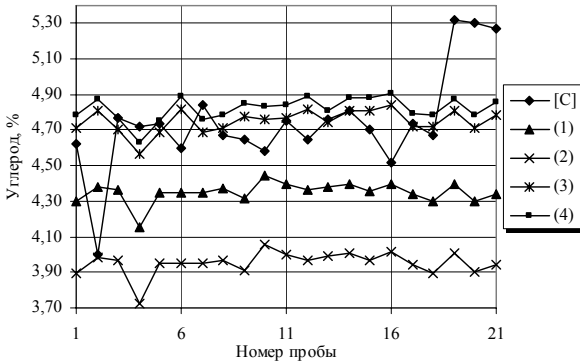


Рис. 1. Сравнение расчетных и фактической концентрации углерода в чугуне

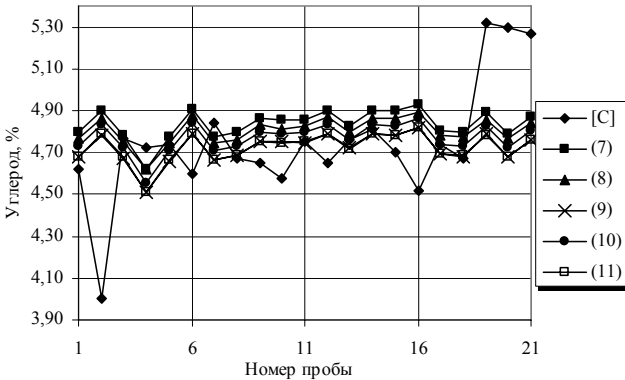


Рис. 2. Сравнение фактической концентрации углерода в чугуне и концентраций насыщения

Таблица 2. Средние значения относительных погрешностей анализируемых зависимостей

Номер зависимости	Средние значения относительных погрешностей, %
1	8,052
2	16,445
3	-0,445
4	-1,907
7	-2,224
8	-1,603
9	0,116
10	-0,386
11	0,109

Но эта диаграмма составлена при нормальных условиях, а так как доменная печь работает при избыточном давлении, то равновесная концентрация углерода в жидком железе в ней будет иной. Наиболее полное комплексное влияние на равновесную концентрацию углерода в жидком железе оказывают кремний, фосфор, сера, марганец, ванадий, титан, хром и никель. Влияние кремния, фосфора, серы и марганца на растворимость углерода в чугуна показано в уравнении (7). Как видно из рис.1 и 2, фактическое содержание углерода в чугуна может быть менее, равно и более насыщенной концентрации углерода в чугуна.

В работе [16] чтобы учесть отклонение фактического содержания углерода в чугуна от его насыщенной концентрации, вводится корректирующий коэффициент –  $K_C$ . Однако автором не приводится природа зависимости  $K_C$  от кинетики доменной плавки и методика его определения.

Зависимость (4) дает несколько завышенный результат в связи с тем, что она выведена при нормальных условиях. Однако она, как и зависимость (3) определяет насыщенную концентрацию углерода в жидком железе.

Зависимость (7), выведенная на основе теоретических положений, также дает завышенный результат концентрации насыщения чугуна углеродом в связи с тем, что в ней не учитывается избыточное давление доменной печи.

Задача зависимости (8) сформулирована однозначно. Речь здесь уже идет только о концентрации насыщения чугуна углеродом.

Зависимость (9), применяемая австрийскими специалистами, также описывает линию насыщения чугуна углеродом. Она дала одно из минимальных средних значений относительной погрешности равно 0,116%. Это говорит о высокой степени адаптации этого выражения к условиям плавки.

Из рис. 2 также видно то, что фактическое содержание углерода в чугуна, хотя и непосредственно связано с насыщенной концентрацией углерода, существенно зависит от других факторов. Прежде всего, от параметров доменной плавки и качества кокса.

Выполненный анализ позволил получить математические зависимости в виде регрессионных уравнений, позволяющих определять уровень насыщения чугуна углеродом минимальной погрешностью. При дальнейшем изучении уровня насыщения чугуна углеродом необходима четкая адаптация существующих зависимостей к условиям доменной плавки, определение механизма насыщения чугуна углеродом и нахождение рычагов оперативного управления этим процессом с целью сохранения углеродистой футеровки металлоприемника.

- 
1. Куликов И. С. Десульфурация чугуна. – М: Металлургиздат, 1962. – 306 с.
  2. Ростовцев С. Т. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургиздат, 1956. – 515 с.



3. *Шепетовский Э.А.* Технологическая целесообразность увеличения глубины горна и значение критерия насыщенности чугуна углеродом // *Сталь*. – 1998. – №11. – С.13 – 15.
4. *Охотский В. Б.* Формирование содержания углерода в чугуна для сталеплавильных процессов // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 1994. – №4. – С.13–15.
5. *Металлургия чугуна: Учебник / Е. Ф. Вегман, Б. Н. Жеребин, А. Н. Похвиснев и др.* – М.: *Металлургия*, 1989. – 512 с.
6. *Формирование карбидного гарнисажа на футеровке горна доменной печи / С.Н.Нефёдов, В.Л.Герентьев, С.К.Сибатуллин, С.Н.Пишнограев, В.А.Кутищев // Чёрные металлы*. – 2002. – Январь. – С. 8–11.
7. *Доменное производство Справочник, том 1 / Под редакцией И.П. Бардина* – М.: *Металлургиздат*, 1963. – 648 с.
8. *Pat. 6197088 США, МПК с 21В 11/00. Producing liquid iron having a low sulfur content / Bechtel Group, Inc., Greenwalt Richard B.* – № 09/270122; Заявл. 15.03.99; Опубл. 06.03.01, НПК 75/492, РЖМет, 2002, №8, реф. 15 В. 75 П.
9. *Li Chang-rong, Deng Shou-qiang, Shi You-xun. Guizhou gongye daxue xuebao. Ziran kexue ban = J. Guizhou Univ // Technol. Natur. Sci. Ed.* – 1999. – 28, №4. – P. 46 – 50, РЖМет, 2000, №11, реф. 15 В. 133
10. *Meng Fonming, Iguchi Yoshiaki, Kojima Isao. Tetsu to hagane // J. Iron and Steel Inst. Jap.* – 2001. – 87№9. – P. 585 – 592, РЖМет, 2002, №8, реф. 15 В. 68.
11. *Utjecaj sirovinско-tehnoloskih uvjeta na sadrzajugljika u uiprozvodnjisivog zeljeza viso kopcemnim postupkom / Boras I., Markotic A., Simunovic I// Metalurgija.* – 1995. – 34, №3. – P. 107 – 111, РЖМет, 1996, №1, реф. 1В72.
12. *Blast furnace hearth condition monitoring and taphole management techniques/ R.J.Nightingale, F.W.BU. Tanzil, A.J.G. Beck, K. Price // Rev met (France).* – 2001. – 98. №6. – P. 533 – 540, V – VII.
13. *Влияние режима сжигания природного газа на горение фурм доменной печи / И.П.Семик, К.М.Бугаев, Г.Л.Уткин и др. // Сталь*. – 1968. – №6. – С.490–493.
14. *Готлиб А. Д.* Доменный процесс: Учебник для вузов. – М.: *Металлургия*, 1966. – 503 с.
15. *Туркенич Д. И.* Управление плавкой стали в конвертере. – М.: *Металлургия*, 1971. – 360 с.
16. *Гулыга Д.В.* Модель расчета шихты, кокса и параметров доменной плавки // *Сталь*. – 2002. – №9. – С. 11–14.
17. *Охотский В. Б.* Формирование содержания углерода в чугуна для сталеплавильных процессов // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 1994. – №4. – С. 13–15.

*Статья рекомендована к печати д.т.н. А.В.Товаровским*