

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství



TECHNOLOGIE VÝROBY OCELI V KONVERTORECH

(studijní opory)

prof. Ing. Zdeněk Adolf, CSc.

Ostrava, 2013

OBSAH

1	OCEL – CHARAKTERISTIKA, VÝZNAM, ROZDĚLENÍ.....	3
1.1	Základní suroviny pro výrobu oceli	4
1.2	Význam oceli	4
2	HISTORICKÝ VÝVOJ PRŮMYSLOVÉ VÝROBY OCELI	6
3	PODMÍNKY PŘECHODU PRVKŮ MEZI ATMOSFÉROU, TAVENINOU STRUSKY A TAVENINOU KOVU PŘI VÝROBĚ OCELI.....	13
4	VÝROBA OCELI V KYSLÍKOVÝCH KONVERTORECH POCHODEM LD	15
4.1	Vsázka konvertoru	16
4.2	Pořadí sázení do konvertoru	18
4.3	Tepelná bilance LD konvertoru	18
4.4	Konstrukce LD konvertoru	19
4.4.1	Vyzdívka LD konvertoru	20
4.4.2	Kyslíková tryska	21
4.5	Technologie dmýchání kyslíku	22
4.6	Průběh oxidace železa a doprovodných prvků	23
4.6.1	Polohování trysky nad hladinou lázně	26
4.6.2	Oxidace uhlíku	27
4.6.3	Odfosfoření surového železa v LD konvertoru	27
4.6.4	Odsíření oceli v LD konvertoru	29
4.6.5	Plyny v konvertorové oceli	30
4.6.6	Struska v LD konvertoru	30
5	VÝROBA OCELI V KYSLÍKOVÝCH KONVERTORECH POCHODEM OBM, RESP. Q-BOP (OXYVIT V ČESKÉ REPUBLICE)	32
5.1	Trysky a jejich chlazení	32
5.2	Konvertorová nádoba	36
5.3	Dmýchané materiály	36
5.4	Vsázka OBM konvertoru	36
5.5	Zkujňování surového železa v OBM konvertoru	37
5.5.1	Změny chemického složení kovu během dmýchání kyslíku	38
5.6	Tvorba strusky v OBM konvertoru	39
5.7	Plyny v konvertorové oceli	39
5.8	Porovnání LD a OBM konvertoru	39
5.9	Konvertory s kombinovaným dmýcháním kyslíku a inertního plynu	40
6	ZPRACOVÁNÍ SUROVÉHO ŽELEZA SE ZVÝŠENÝM OBSAHEM FOSFORU.....	41
6.1	Kaldo konvertor	42
7	VÝROBA OCELI V TANDEMOVÝCH PECÍCH (T-PECE)	44
7.1	Konstrukce Tandemové pece	44
7.2	Průběh tavby při výrobě oceli v T-peci	46
7.2.1	Vsázka	46
7.2.2	Oxidace doprovodných prvků	47
7.2.3	Struska tandemového pochodu	48
8	LITERATURA	50

POKYNY KE STUDIU

TECHNOLOGIE VÝROBY OCELI V KONVERTORECH

Pro předmět *Technologie výroby oceli v konvertorech* 2. semestru navazujícího magisterského studijního oboru Moderní metalurgické technologie jste obdrželi studijní balík obsahující integrované skriptum pro kombinované studium obsahující i pokyny ke studiu.

PREREKVIZITY

Pro studium tohoto předmětu se předpokládá absolvování předmětu Teorie procesů při výrobě železa a oceli.

CÍLEM PŘEDMĚTU A VÝSTUPY Z UČENÍ

Cíl předmětu:

Cílem předmětu je seznámit se s principy a základními technologiemi výroby oceli v konvertorech (horem a spodem dmýchaných) a tandemové peci.

Výstupy z učení:

Získané znalosti:

⇒ student by měl znát:

- charakterizovat ocel a její vlastnosti
- základní technologie výroby oceli v konvertorech a tandemové peci
- popsat příslušné výrobní agregáty

Získané dovednosti:

⇒ student by měl umět vysvětlit teoretické a odpovídající technologické principy výroby oceli.

PRO KOHO JE PŘEDMĚT URČEN

Předmět je zařazen do magisterského studia oboru Moderní metalurgické technologie studijního programu Metalurgické inženýrství, ale může jej studovat i zájemce z kteréhokoli jiného oboru, pokud splňuje požadované prerekvizity.

ZPŮSOB KOMUNIKACE S VYUČJÍCÍMI

V průběhu studia předmětu se předpokládá:

- ⇒ vypracování semestrálního projektu na zadané téma z oblasti: využívající základní téze uvedené v osnově předmětu;
- ⇒ projekt bude kontrolován vyučujícím do 14 dnů po odevzdání a výsledky budou studentům zaslány e-mailem prostřednictvím IS;

absolvování zápočtového testu a výsledky zápočtového testu budou studentům sděleny po jeho absolvování.

1 OCEL – CHARAKTERISTIKA, VÝZNAM, ROZDĚLENÍ

Členění kapitoly

- ✓ Charakteristika oceli
- ✓ Základní suroviny pro výrobu oceli
- ✓ Význam oceli



Čas ke studiu: individuální



Cíl Po prostudování této kapitoly budete umět

- charakterizovat ocel a její vlastnosti, které umožňují její využitelnost v praxi.
-



Výklad

Ocel je slitina železa s uhlíkem a dalšími kovovými a nekovovými prvky.

Ocel obsahuje:

- prvky žádoucí – úmyslně přidávané do oceli za účelem zlepšení jejich vlastností: Mn, Si, Cr, Ni, W, Mo, V, Ti, Al, Nb a jiné
- prvky nežádoucí, které se do oceli dostávají během metalurgického pochodu a převážně zhoršují její vlastnosti: S, P, H, N, O a jiné.

Vodík, dusík a kyslík jsou atomárně rozpuštěné plyny v oceli. **Vodík** zvyšuje křehkost a snižuje odolnost proti korozi – je vždy nežádoucí, **dusík** způsobuje tzv. „stárnutí oceli“ – nárůst křehkosti a ztrátu plastických vlastností oceli v důsledku vzniku nitridů v průběhu exploatace oceli (v chromniklových ocelích může být legurou). **Kyslík** ve vyrobené oceli je ve formě vměstků a atomárně rozpuštěný. Opět zhoršuje vlastnosti ocelových výrobků.

Při výrobě oceli je kyslík základním oxidačním médiem, které zajišťuje zkujňování surového železa.

Oceli obsahují do 1,7 hmot.% uhlíku, **litiny** obsahují nad 1,7 hmot.% uhlíku. Oceli i litiny patří mezi **technické slitiny železa**. Oceli jsou v zahřátém stavu kujné, litiny za studena i po ohřevu jsou křehké.

1.1 Základní suroviny pro výrobu oceli

Surové železo je produkt zpracování železných rud ve vysoké peci. Ocelářské surové železo obsahuje: C (4,3 – 4,6 hmot.%), Mn (0,5 – 0,7 hmot.%), Si (0,5 – 0,7 hmot.%), P (0,10 – 0,17 hmot.%), S (0,010 – 0,025 hmot.%). Toto chemické složení surového železa odpovídá vysokým pecím v České republice. Slévárenská surová železa mají vyšší obsah Si (1,25 – 3,25 hmot.%), P (0,23 – 0,70 hmot.%), Mn (0,40 – 1,30 hmot.%).

Surové železo se používá do vsázky ocelářské pece v tekutém stavu (pokud se sází do EOP, pak ve formě tuhých cihel).

Ocelový odpad zanáší do ocelí prvky používané k dezoxidaci a legování oceli i tzv. stopové prvky, které zhoršují vlastnosti oceli i v nepatrných koncentracích (As, Sb, Pb apod.). Ocelový odpad se musí třídit podle přítomných legur.

Dezoxidační přísady a legury se do oceli přidávají jako:

- feroslitiny (FeMn, FeSi, FeMnSi, CaSi, FeTi, FeCr, FeMo, FeVb, FeB, FeV apod.),
- technicky čisté kovy (Al, Ni atd.).

1.2 Význam oceli

Ocel je jednou z nejvýznamnějších průmyslových a stavebních komodit. Její celosvětová výroba v současnosti (roky 2011, 2012) je více než 1,5 miliardy tun za rok. V České republice je to 5,5 až 6,5 milionů tun za rok.

Rostoucí požadavky na její produkci vyplývají z jejich mimořádných vlastností:

▪ **široká flexibilita vlastností**

Oceli v závislosti na chemickém složení, přítomnosti nekovových vměstků a hlavně na tepelném i mechanickém zpracování (válcování, kování) se vyznačují mimořádnou škálou vlastností např.: tvrdostí u nástrojových ocelí, snadnou tvarovatelností automobilových plechů, korozivzdorností u ocelí legovaných chromem, pevností a pružností u konstrukčních ocelí, odolností proti opotřebení (kolejnice) i za vysokých teplot (lopatky parních turbín)

▪ **recyklovatelnost**

Opotřebené ocelové výrobky jsou využitelné jako ocelový odpad při výrobě nové oceli a to s nižšími náklady než při výrobě oceli ze surového železa. Tato recyklovatelnost, zvláště po vyřídění, se blíží 95 až 100 %. To je více než u dalších významných komodit jako jsou stavební hmoty, sklo, plasty, papír či elektrotechnické výrobky.

Ocel má i nevýhody jako jsou vysoká měrná hmotnost (cca 7000 kg.m⁻³), značně vysoké výrobní náklady a znečištění životního prostředí při její výrobě (značné exhalace, prach, odpadní vody, skládkování strusek).

Ocel se vyrábí v následujících typech výrobků:

- ploché výrobky – plechy,
- dlouhé výrobky – tyče, profily, kolejnice, dráty,
- speciální výrobky – kotle pro energetický průmysl, autoklávy pro chemický průmysl,
- trubky pro olejářský průmysl, roury pro dálkovody.



Shrnutí pojmů kapitoly

- Je uvedeno v části „Členění kapitoly“



Otázky k probranému učivu

- Formulace otázek k učivu odpovídá názvům dílčích kapitol v části „Členění kapitoly“

2 HISTORICKÝ VÝVOJ PRŮMYSLOVÉ VÝROBY OCELI

Členění kapitoly

- ✓ Počátky průmyslové výroby oceli v konvertorech a nístějových pecích
- ✓ Výroba oceli v elektropecích
- ✓ Současné kyslíkové technologie výroby oceli



Čas ke studiu: individuální



Cíl: Po prostudování této kapitoly získáte informace o počátcích průmyslové výroby oceli a současných technologiích její výroby.



Výklad

Historicky nejstarší průmyslový způsob výroby oceli představuje výroba oceli v konvertorech.

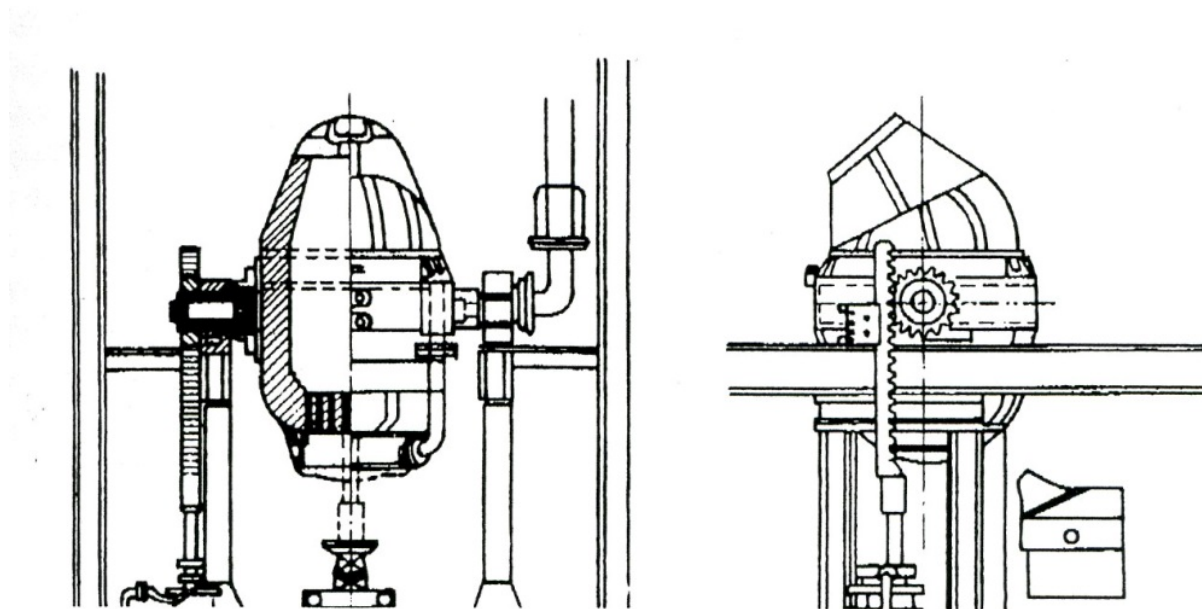
1855 – Henry Bessemer patentoval technologii výroby oceli foukáním vzduchu do tekutého surového železa dmyšami ve dně konvertoru s kyselou vyzdívkou. Určujícími složkami procesu byl obsah Si v surovém železe a oxid křemičitý ve strusce. Zkujňované surové železo nemohlo být odsířeno ani odfosfořeno. Vzhledem ke krátké době zkujňování (cca 20 minut) byla výrobnost konvertoru (o tonáži až 30 t) mimořádně vysoká.

1878 – Sidney Gilchrist Thomas patentoval zásaditou vyzdívku konvertoru. Tato vyzdívka umožňovala odfosfoření a odsíření oceli pomocí bazické strusky, ve které dominantní složkou je oxid vápenatý. Omezující podmínkou Thomasova zásaditého pochodu bylo složení surového železa vyžadující vysoký obsah fosforu 1,7 až 2,5 hmot.%, zajišťující zdroj tepla k ohřevu vsázky, protože obsah křemíku byl v tomto případě limitován. Oxidací fosforu se zlepšila tepelná bilance pochodu, který je oproti Bessemerově pochodu charakterizován vyšším podílem strusky.

Oba typy konvertorů využívaly jako zkujňovací medium vzduch. Dusík ve vzduchu chladil ústí dmyšen, avšak zvyšoval obsah dusíku v kovu zvláště v případě práce pod zásaditou struskou. Současně dusík zhoršoval tepelnou bilanci tavby, proto konvertory mohly zpracovávat pouze omezené množství ocelového odpadu (Thomasův: 3 až 5 %; Bessemerův 4 až 7 % z kovové vsázky).

V českých zemích Rakouska – Uherska byl Bessemerův pochod poprvé zaveden v roce 1865 ve Vítkovicích a první Thomasův konvertor byl postaven v roce 1879 ve Vojtěšské huti kladenských železáren.

Výroba oceli v Bessemerových konvertorech byla ve 20. letech minulého století zcela vytlačena Thomasovými konvertory. Poslední tavba na Thomasových konvertorech se uskutečnila v roce 1978 v ocelárně Poldi Kladno.



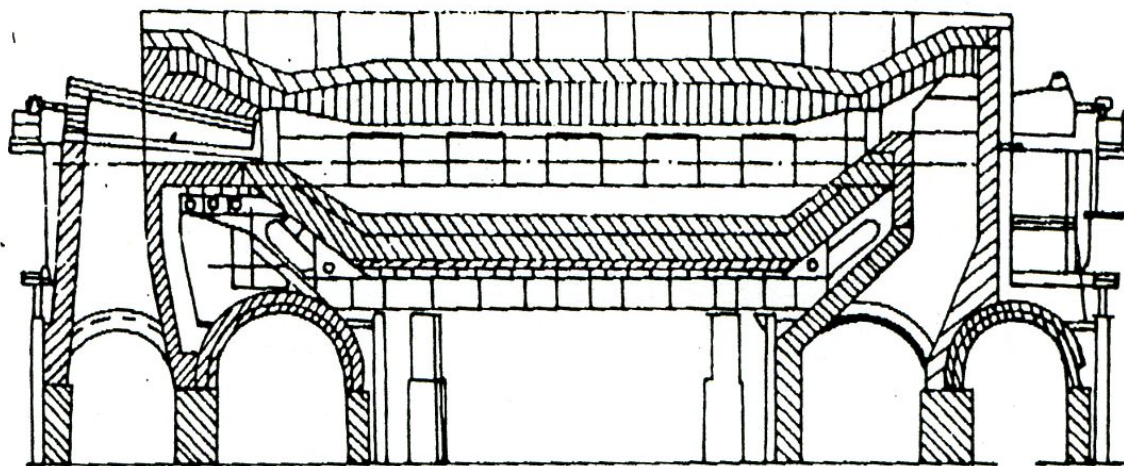
Obrázek 1. Schéma Bessemerova konvertoru

Vývoj **nístějových pecí**, označovaných jako Siemens-Martinské, probíhal současně s prvními konvertory.

1864 - Pierr Emilie Martin spojil své hutnické vědomosti s patentem Fridricha Siemense a použil jeho regenerativní topení k dosažení potřebných teplot i u pecí vyrábějících ocel ze surového železa a ocelového odpadu v plamenné peci. Tyto pece zajišťovaly ohřev vsázky spalováním topných plynů (vysokopecní, koksárenský, generátorový) vzduchem předehřívaným v regenerátorech.

Mřížoví regenerátorů se vyhřálo na 1100 až 1300 °C teplem spalin odsátých z pece. Po reverzaci směru toku se jak vzduch, tak i topné plyny v regenerátorech předehřívaly a následně v hořících peci došlo k jejich spalování a uvolněné teplo bylo využito k ohřevu vsázky.

Zpočátku se pracovalo v pecích kysele vyzděných a po roce 1878 i SM pece začaly využívat zásaditou vyzdívku. Nevýhodou SM procesu oproti konvertorům byla podstatně delší doba tavby, zpočátku 20 hodin, v průběhu let po intenzifikacích procesu 15 hodin i méně, ale nikdy pod 8 hodin.



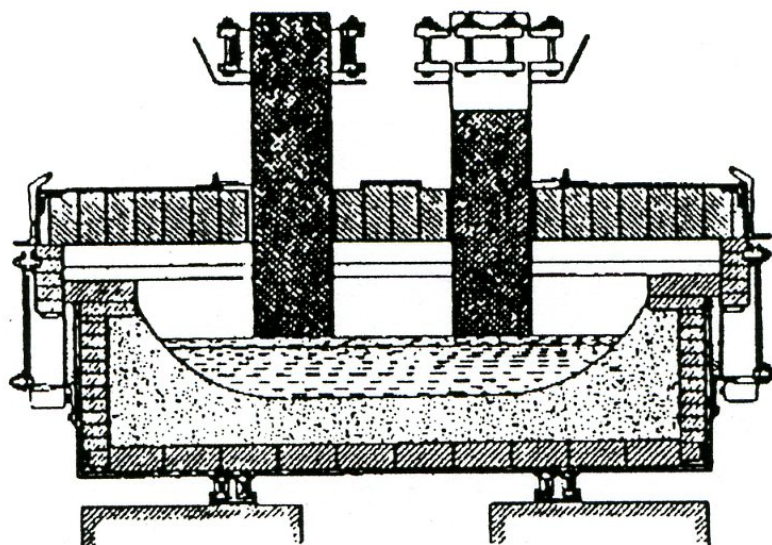
Obrázek 2. Schéma Siemens-martinské pece

Výhody SM procesu:

- možnost zpracování libovolného množství ocelového odpadu
- mnohem menší závislost na složení surového železa
- možnost vyrábět i náročné jakosti oceli v době, kdy ještě nebyly známy metody sekundární metalurgie.

Proto se stal SM-pochod na konci 19. století a v 1. polovině 20. století úspěšným konkurentem konvertorových pochodů. U nás byl martinský pochod zaveden v roce 1871 ve Vítkovicích a posléze i v ostatních ocelárnách.

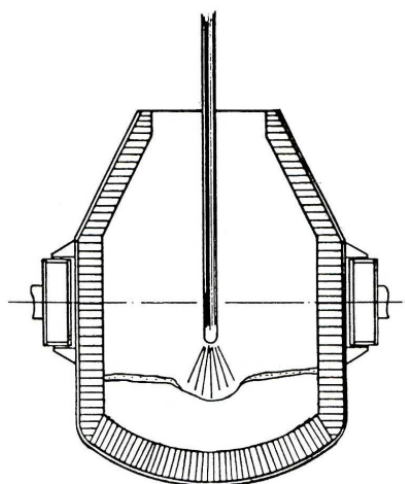
1900 - Na počátku 20. století se začala při výrobě oceli uplatňovat i elektrická energie v elektrických obloukových pecích (EOP) a současně i v indukčních pecích (EIP). V roce 1901 pomocí elektrického oblouku roztavil výšeuhlíkovou ocel Francouz Paul Louis Heroult a současně i Ital Stassane. V téže roce Švéd Kjellin zkonstruoval i první indukční pec. Vznik nové technologie výroby oceli souvisel jednak s novými objevy v oblasti průmyslové výroby elektrické energie a jednak s potřebou zpracovávat stále rostoucí množství ocelového odpadu. Dalším stimulem výroby elektrooceli byla i rostoucí potřeba legovaných ocelí.



Obrázek 3. Původní Héroultova oblouková pec

V českých zemích se začala elektroocel vyrábět v letech 1908 až 1914 v Poldně huti na Kladně a ve Vítkovicích.

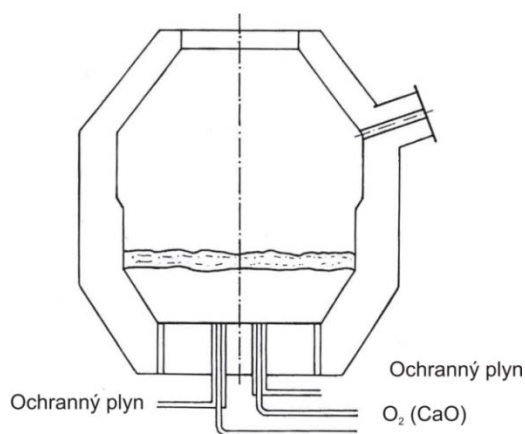
1952 - Ke konvertorové výrobě oceli se oceláři vrátili na kvalitativně vyšší úrovni v roce 1952, kdy byla uskutečněna 1. tavba ve shora dmýchaném konvertoru v Linci u fy VÖEST-ALPINE Stahl AG (obr. 4). Oproti historickým konvertorům tento tzv. LD-proces využívá ke zkujňování oceli čistý kyslík, který je dmýchán pod hladinu lázně horem - tryskou umístěnou kolmo v ose konvertoru. V důsledku tohoto nového principu je oblast nejvyšších teplot uzavřena v objemu kovu, a tudíž je dostatečně vzdálená od vyzdívky. Dmýchání čistého kyslíku dále umožnilo zvýšit podíl ocelového odpadu ve vsázce cca na 25 % a výrazně snížit objem vznikajících spalin i obsah dusíku ve vyrobené oceli.



Obrázek 4. Schéma LD konvertoru

Nezbytnou podmínkou rozvoje kyslíkových pochodů při výrobě oceli je technologicky zvládnutá průmyslová výroba levného čistého kyslíku, což bylo v Evropě splněno již během 2. světové války a i proto se Evropa stala kolébkou kyslíkových pochodů.

1967 - Ani tento vysoce efektivní způsob výroby oceli však nebyl poslední vyvinutou a průmyslově využívanou výrobní technologií. Především německé ocelárny, které ještě v šedesátých letech 20. století vyráběly ocel v Thomasových konvertorech, uvažovaly i zde o náhradě vzduchu kyslíkem. Konkrétně společnost Maxmilianhütte v ocelárně Sulzbach-Rosenberg ve spolupráci s kanadskou firmou Air Liquide vyvinula metodu, při které byl proud kyslíku dmýchán tryskami umístěnými ve dně konvertoru. Tento proud kyslíku byl obklopen ochranným obalem uhlovodíků zajišťujícím chlazení ústí trysek. Tak byl v roce 1967 realizován původní patent Bessemera - zkujňovat surové železo čistým kyslíkem respektive směsí kyslík - jemně rozemleté vápno tryskami umístěnými ve dně konvertoru (obr. 5).



Obrázek 5. Schéma OBM (Q-BOP) konvertor

Tento pochod je v Evropě označován jako **OBM pochod** (Oxygen Bottom Maxhütte), mimo Evropu jako Q-BOP pochod (Quick Basic Oxygen Process). K tepelné ochraně trysek se používá buď propan, nebo levnější zemní plyn obsahující až 98 % metanu. Francouzské ocelárny modifikovaly OBM technologii a k ochraně trysek ve dně konvertoru využily tekuté topné oleje - tento pochod nese označení CLU.

V bývalém Československu byl první 130 tunový konvertor LD uveden do provozu ve VSŽ Košice až v roce 1966 (to je 14 let po jeho světové premiéře) a teprve v roce 1983 byl LD proces realizován v kyslíko-konvertorové ocelárně Třineckých železáren. První spodem dmýchaný konvertor o tonáži 70 t byl pod označením OXYVIT uveden do provozu ve Vítkovicích v roce 1981, tudíž opět 14 let po jeho uvedení do provozu u firmy Maxmilianhütte.

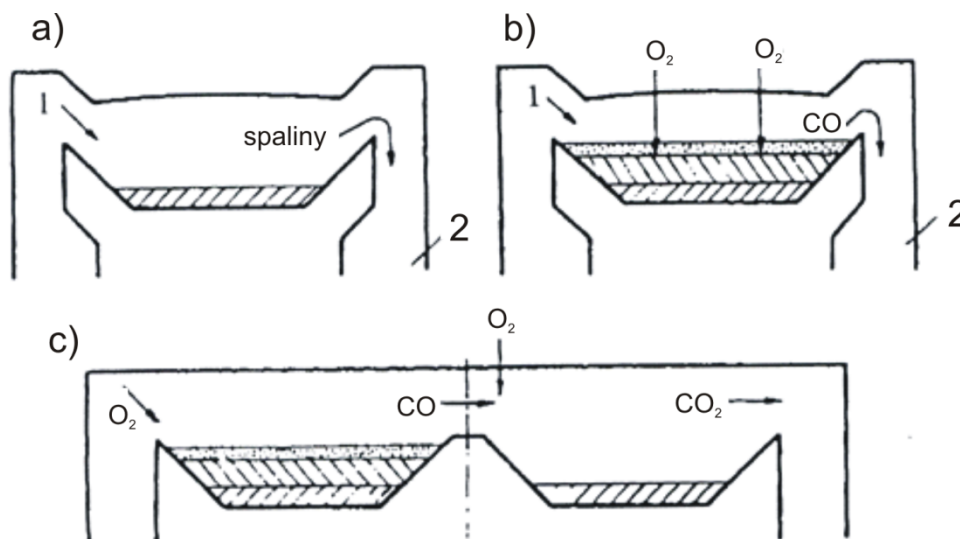
1958 - Mezi kyslíkové pochody, které se historicky ukázaly jako neperspektivní větve základních ocelářských technologií, patří i **tandemový pochod**. Tento pochod byl realizován v 60. letech v Japonsku, uprostřed bouřlivého rozvoje kyslíkových konvertorů.

Vývoj tandemového výrobního pochodu byl pokus zásadně modernizovat konstrukci i princip výroby SM pece. Přitom bylo zcela odbouráno přídavné palivo SM pecí a k předehřevu tuhé vsázky bylo využito fyzikální a chemické teplo oxidu uhelnatého vznikajícího v nístěji v tandemu.

Z pohledu českého ocelářství je tandemový pochod zajímavý dvakrát:

- ocelárny ve Vítkovicích a v Nové huti v Ostravě se významně podílely na ověřování tohoto výrobního pochodu,
- v současné době tandemová ocelárna firmy Arcelor-Mittal Ostrava je největším výrobcem oceli v České republice a podílí se na celkové výrobě oceli u nás cca 43 %.

Schematické porovnání tandemového pochodu s Martinským pochodem je uvedeno na obr. 6. Zjednodušeně, tandemová pec představuje dvě „martinské pece“ - dvě nístěje - propojené spojovacím kanálem. Ve zkujňovací nístěji probíhají oxidační reakce v důsledku dmýchání čistého kyslíku šikmo umístěnou tryskou nad hladinou lázně a současně v předehřívací nístěji dospalováním oxidu uhelnatého na CO_2 dochází k předehřevu vsazeného ocelového odpadu.



Obrázek 6. Schematické porovnání tandemové pece s pecí martinskou

a) fáze sázení a předehřevu tuhé vsázky v SM peci

b) fáze zkujňování v SM peci

1 - vnější přívod tepla

2 – odvod spalin do regeneračních komor

c) zkujňování oceli a předehřev tuhé vsázky v tandemové peci

Po každém odpichu se funkce nístějí vzájemně mění. To umožnilo zvýšit podíl ocelového odpadu ve vsázce oproti LD konvertoru z 25 na 33 až 35 %.

Tandemová pec svými výrobními a ekonomickými parametry nedosahuje úrovně kyslíkových konvertorů, proto se tento výrobní pochod ve světě již téměř nepoužívá.

Současným vývojovým stupněm konvertorových procesů jsou **technologie kombinovaného dmýchání**. Spočívají v kombinaci dmýchání kyslíku a inertního plynu s cílem snížit koncentrační a teplotní gradient lázně a více se přiblížit rovnovážnému stavu a to zvláště u reakcí probíhajících mezi struskou a kovem. Nejčastěji používanou variantou je dmýchání kyslíku horem (jako u LD pochodu) a inertu spodem dnem konvertoru.

Prokazatelné přednosti kyslíkových konvertorů - vysoká efektivnost těchto výrobních způsobů - (doba zkujňování trvá cca 16 minu a doba tavby včetně sázení a odpichu cca 45 minut a to bez ohledu na velikost konvertoru) způsobily, že na počátku 21. století spolu s elektrickými obloukovými pecemi (zvláště typu UHP a SUHP) téměř vytlačily nístějové (plamenné) pece.



Shrnutí pojmů kapitoly

- Je uvedeno v části „Členění kapitoly“



Otázky k probranému učivu

- Historické a současné způsoby průmyslové výroby oceli a jejich charakteristika.

3 PODMÍNKY PŘECHODU PRVKŮ MEZI ATMOSFÉROU, TAVENINOU STRUSKY A TAVENINOU KOVU PŘI VÝROBĚ OCELI

Členění kapitoly

- ✓ Charakteristika parametrů, které určují chování prvků při výrobě oceli



Čas ke studiu: individuální



Cíl: Cílem této kapitoly je pochopení vztahu mezi technologickým vedením tavby a teoretickou podstatou příslušných procesů.

- Základní pojmy jsou obsahem části „Členění kapitoly“



Výklad

O tom zda přechází a v jakém množství přechází prvek ze vsázky nebo z pecní atmosféry do oceli nebo do strusky rozhodují jednak termodynamické parametry a jednak technologické parametry tavby.

Termodynamické parametry vyjadřují chování prvků a jejich sloučenin v taveninách oceli, strusky a atmosféry při teplotách ocelářských pochodů. Mezi základní parametry patří:

- afinita prvku ke kyslíku resp. stabilita jeho oxidů při teplotách ocelářských pochodů,
- aktivita prvku v tekuté oceli, která je určena obsahem prvku a chemickým složením oceli,
- afinita oxidu prvku ve strusce vzhledem k ostatním složkám strusky, která závisí na obsahu oxidu a chemickém složení taveniny strusky,
- teplota oceli a strusky.

Technologické parametry vyplývají z možností příslušného výrobního agregátu a z konkrétního údobí vedení tavby.

Jiné budou v konvertorových technologiích výroby oceli, jiné v nístějových pecích, jiné při výrobě oceli v elektrických pecích.

Mezi technologické parametry patří např. intenzita dmýchání kyslíku, vzdálenost trysky od hladiny lázně, dmýchání inertního plynu do kovu u konvertorů:

- podíl surového železa a ocelového odpadu ve vsázce, ohřev vsázky u Siemens-Martinských pecí,
- ohřev vsázky elektrickým obloukem u EOP.

Tyto parametry ovlivňují především směr a rychlost probíhajících dějů mezi kovovou vsázkou, struskou a atmosférou, tzn. kinetiku procesu.

Podstata chování prvků při výrobě a rafinaci oceli je obsažena u předmětu Teorie procesů při výrobě surového železa a oceli: Část II - Teorie ocelářských pochodů.



Shrnutí pojmů kapitoly

- Je uvedeno v části „Členění kapitoly“



Otázky k probranému učivu

- Formulace otázek k učivu odpovídá části „Členění kapitoly“

4 VÝROBA OCELI V KYSLÍKOVÝCH KONVERTORECH POCHODEM LD

Členění kapitoly

- ✓ Podstata LD pochodu
- ✓ Vsázka konvertoru
- ✓ Pořadí sázení do konvertoru
- ✓ Tepelná bilance LD konvertoru
- ✓ Konstrukce LD konvertoru
 - Vyzdívka LD konvertoru
 - Kyslíková tryska
- ✓ Technologie dmýchání kyslíku
- ✓ Průběh oxidace železa a doprovodných prvků
 - Polohování trysky nad hladinou lázně
 - Oxidace uhlíku
 - Odfosfoření surového železa v LD konvertoru
 - Odsíření oceli v LD konvertoru
 - Plyny v konvertorové oceli
 - Struska v LD konvertoru



Čas ke studiu: individuální



Cíl: Cílem kapitoly je seznámení s technologií vedení tavby v LD konvertoru, základními parametry konvertoru a procesy při zkujňování surového železa.

Základní pojmy jsou obsahem části „Členění kapitoly“



Výklad

Podstatou LD (Linz-Donawitz) pochodu je zkujňování surového železa s nízkým obsahem fosforu foukáním kyslíku tryskou umístěnou v ose konvertoru pod hladinu tekutého kovu.

Kyslík: - čistota: min 99,5 % obj. O₂

- tlak: 0,6 až 1,5 MPa
- intenzita dmýchání: 2,0 až 3,5 Nm³.t⁻¹.min⁻¹

Proud kyslíku vytéká z trysky nadzvukovou rychlostí, proniká do objemu kovu a podílí se na míchání kovové i struskové fáze (cca 10 až 15 % energie míchání lázně; 85 až 90 % energie míchání lázně zabezpečuje uhlíková reakce - probublávání oceli oxidem uhelnatým a dmýchání argonu do lázně při kombinovaném dmýchání).

Při proniku do objemu kovové lázně vytváří kyslík tzv. reakční zónu, kde teplota lázně dosahuje až 2500 °C. V této oblasti dochází k oxidaci železa a zčásti i doprovodných prvků. Vznikající oxid železnatý zanáší do oceli kyslík, zčásti reaguje s doprovodnými prvky a zčásti přechází do strusky. Změnou polohy trysky lze regulovat polohu a objem reakční zóny a tudíž i obsah FeO ve strusce, resp. podíl FeO, který přechází do kovové lázně.

Kov se vznikající struskou vytváří emulzi a spolu s vysokou teplotou v reakční zóně zajišťují mimořádnou rychlost všech probíhajících reakcí. To způsobuje, že doba zkujňování kovu trvá cca 16 minut bez ohledu na velikost konvertoru. LD konvertory pracují s jednostruskovou technologií a proto je celková doba tavby od odpichu k odpichu v rozmezí 45 až 60 minut. Z tohoto hlediska se jedná o nejefektivnější průmyslově využívaný reaktor.

4.1 Vsázka konvertoru

1) Kovová vsázka. Kovovou vsázku konvertoru tvoří tekuté surové železo a ocelový odpad.

- a) **Surové železo** má mít co nejvyšší teplotu pro optimální tepelnou bilanci tavby zajišťující zvýšenou průsadu ocelového odpadu a tím i snížení nákladů na tavbu – např. 1350 až 1400 °C.

- **chemické složení surového železa**

Křemík 0,5 – 0,7 hmot.%. Křemík na jedné straně zlepšuje tepelnou bilanci při jeho oxidaci na SiO₂, na druhé straně zvýšený obsah Si má za následek více vznikajícího (SiO₂) a pro zajištění požadované bazicity strusky i více sázeného vápna a tudíž větší hmotnost strusky – což zhoršuje tepelnou bilanci tavby.

Mangan 0,5 – 0,7 hmot.%. Mangan se v průběhu zkujňování oxiduje na MnO, který po ukončení procesu spolu se struskou je odvážen na haldu jako odpad. Na procesu odsíření se vzhledem k vysokým teplotám a nízkému obsahu Mn v kovu nepodílí. V závěru tavby může mít vliv na nižší obsah kyslíku v kovu (projevuje se u spodem dmýchaného OBM konvertoru).

Uhlík 4,2 – 4,5 hmot.%. Vzhledem k vysokému obsahu C v surovém železe se uhlík významně podílí na tepelné bilanci, tzn. na ohřevu vsázky v průběhu zkujňování na odpichovou teplotu oceli (cca 50 % tepla exotermických reakcí připadá na oxidaci uhlíku). Při jeho oxidaci vznikají bubliny CO, a zajišťují homogenizaci lázně i průběh reakcí mezi kovem a struskou.

Fosfor 0,12 – 0,17 hmot.% (v podmínkách ČR). Obsah P v surovém železe je omezen (literatura uvádí max. 0,3 hmot.% P), protože pouze oxidační prostředí konvertoru může zajistit jeho přechod do strusky a vyšší obsahy fosforu by vyžadovaly dvoustruskovou technologii tavby.

Obsah fosforu v surovém železe je dán obsahem P ve vsázce vysoké pece, především v železné rudě, ze které je v průběhu vysokopecního pochodu zcela vyredukován do kovu.

Síra 0,020 – 0,025 hmot.%. Obsah síry v surovém železe souvisí s vedením tavby na vysoké peci – čím nižší je obsah síry, tím vyšší jsou náklady na výrobu surového železa. Oxidační prostředí konvertoru není vhodné prostředí pro odsíření kovu. Výrobu ocelí s minimálními obsahy síry lze zajistit pánvovou metalurgií nebo odsířováním surového železa v nalévací pánvi mezi vysokou pecí a konvertorem. Při výrobě ocelí s řízeným obsahem síry (SBQ: 0,03 až 0,06 hmot.%; automatové oceli: 0,1 až 0,2 hmot.% S) se využívá surové železo se zvýšeným obsahem síry.

b) Ocelový odpad

Pro kyslíkové konvertory se používá nelegovaný ocelový odpad, protože legury (např. Cr, Ti, Mo atd) by zhoršily kvalitu strusek. Kusovost odpadu by neměla při sázení narušovat vyzdívku konvertoru (těžký šrot) ani by neměla prodlužovat dobu sázení (příliš lehký šrot).

2) Struskotvorné materiály

Hlavní složkou struskotvorných materiálů je pálené vápno. Optimální kusovost vápna je 3 až 5 cm, někdy se používá i prachové vápno lisované do „čoček“. Obsah CaO v ocelářenském vápně by měl být min. 95,0 hmot.%, obsah MgO max. 2 hmot.%, obsah SiO₂ max. 1 hmot.%, obsah vyšších oxidů R₂O₃ max. 1 hmot.%, obsah síry max. 0,05 hmot.% a ztráta žíháním (obsah CO₂ + vlhkosti) max. 3 až 4 hmot.%.

Důležitou vlastností vápna je měrný povrch zrn. Měkce pálené vápno má konečnou vypalovací teplotu vápence cca 1150 °C. Vyznačuje se velkým měrným povrchem a vyšší rychlostí rozpouštění ve strusce, ale i vyšší ztrátou žíhání (vyšší obsah CO₂). Tvrdě pálené vápno má konečnou vypalovací teplotu cca 1300°C, má menší měrný povrch a ve strusce se rozpouští pomaleji. Vyznačuje se nižší ztrátou žíhání pod 2 hmot.%.

Reaktivita vápna – zkouška kvality vápna. Představuje spotřebu 4 molární HCl v ml k neutralizaci definovaného vzorku vápna ve vodném roztoku při 40 °C a to ve 2. a 10. minutě procesu. HCl se titruje na indikátor fenolftalein. Spotřeba HCl ve 2. minutě charakterizuje rychlost rozpouštění (asimilace) vápna a spotřeba HCl v 10. minutě charakterizuje obsah CaO ve vápně.

Dolomitické vápno získané pálením dolomitu obsahuje cca 12 hmot.% MgO a 83 hmot.% CaO, ostatní složky jako normální vápno. Toto vápno zvyšuje obsah MgO ve strusce a snižuje opotřebení magnezitových vyzdívek. Obsah MgO ve strusce by neměl překročit 7 hmot.%, při vyšším obsahu MgO zahušťuje strusku a zpomaluje procesy mezi struskou a ocelí.

Spotřeba vápna na tavbu se pohybuje mezi 33 až 40 kg vápna na 1 tunu surového železa. Počítá se z hmotnosti surového železa, obsahu křemíku a fosforu a z požadované bazicity strusky.

Struskotvorné přísady mají za cíl upravit chemické složení strusky a tím i její vlastnosti, např. tekutost (viskozitu), oxidační schopnost, omezit opotřebení vyzdívky apod. Mezi struskotvorné přísady patří dolomit a magnezit (zdroj MgO), aglomerát (zdroj oxidů železa), okuje (zdroj FeO), někdy i bauxit (zdroj Al_2O_3), dříve i kazivec (zdroj CaF_2).

Chemické složení strusky ovlivní i **uhlíkové materiály** přidávané do vsázky ke zlepšení tepelné bilance konvertoru, např. antracit, koks, uhlí. Tyto materiály by neměly obsahovat síru a fosfor a minimálně popelovin – složek, které nepříznivě ovlivňují konvertorový proces.

4.2 Pořadí sázení do konvertoru

- 1) Jako první se sází ocelový odpad pomocí zavážecích beden (koryt).
- 2) Vápno se sází po dávkách tak, aby došlo k co nejrychlejší asimilaci vápna vznikající struskou. První dávka vápna se sází na šrot, druhá po zahájení hlavního foukání kyslíku. Spolu s vápnem se sází i aglomerát a uhlíkaté materiály (antracit, uhlí).
- 3) Na pevnou vsázku se nalévá tekuté surové železo, konvertor se následně pootočí do pracovní (kolmé) polohy, tryska se zasune do konvertoru a zahájí se dmýchání kyslíku.
- 4) Po ukončení oxidace uhlíku cca ve 13. minutě dmýchání se odebere vzorek kovu („sublancí“ při snížené intenzitě dmýchání) a pro dokončení odfosfoření se na strusku sází surový dolomit, magnezit nebo další vápno. Dmýchání kyslíku pokračuje další 2 až 3 minuty.
- 5) Na půdu se někdy přidává tzv. ocelářenský aglomerát s vysokým obsahem MgO (~ 20 hmot.%), který chrání vyzdívkou resp., prodlužuje její životnost.
- 6) Pro zlepšení tepelné bilance tavby se často provádí předeheřev šrotu. Na ocelový odpad se sází antracit, uhlí, koks a před nalitím surového železa se dmýchá kyslík, uhlíkaté materiály se spalují a předeheřívají pevnou část vsázky.

4.3 Tepelná bilance LD konvertoru

Tepelná bilance konvertoru musí zajistit dostatek tepla pro ohřev ocelového odpadu, surového železa a struskotvorných materiálů na odpichovou teplotu oceli. Odpichová teplota závisí na jakosti vyráběné oceli, požadavky na její rafinaci v pánvi a hlavně na lící teplotě oceli, která souvisí s chemickým složením vyráběné oceli.

Zdroje tepla:

- teplo akumulované v tekutém surovém železe (představuje cca 50 % zdrojů tepla),
- teplo z exotermických reakcí uvolněné při oxidaci doprovodných prvků v surovém železe (Si, Mn, C, P) vč. železa (představuje cca 48 % zdrojů tepla). Největší díl tepla (cca $\frac{1}{2}$ tepla exoreakcí) připadá na oxidaci uhlíku, protože jeho obsah v surovém železe je cca 4,5 hmot.%,
- teplo uvolněné z exoreakcí ve strusce (představuje cca 2 % zdrojů tepla).

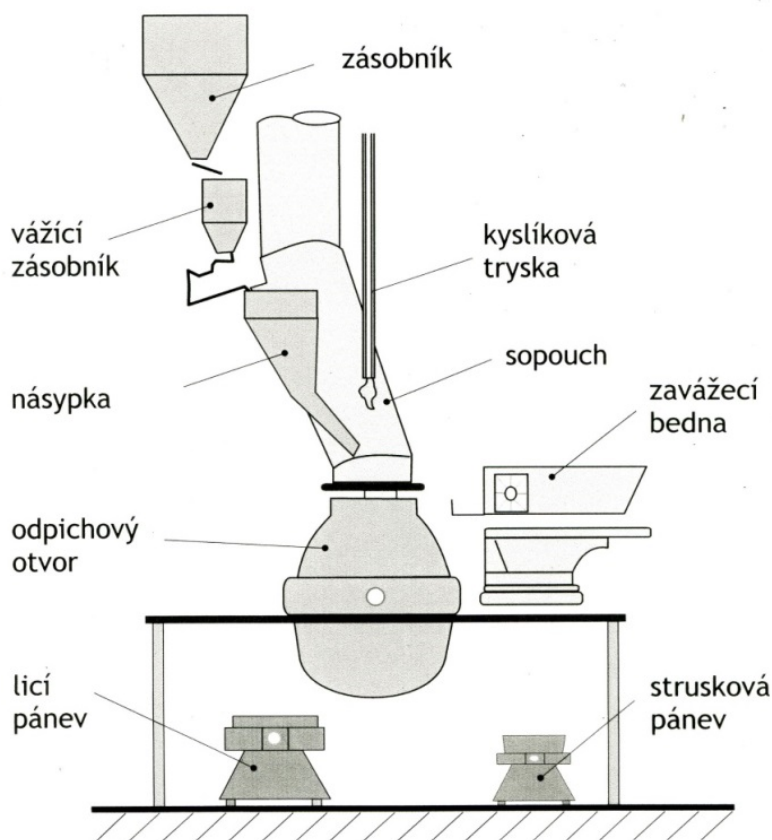
Výdaje tepla:

- teplo akumulované ve vyrobené oceli při odpichové teplotě (cca 70 až 75 % odvedeného tepla),
- teplo akumulované v roztavené strusce vylévané z konvertoru po odpichu (cca 20 % odvedeného tepla),
- teplo akumulované v úletu plynné i pevné fáze (cca 2 až 5% z odvedeného tepla),
- ztráty tepla sáláním, vedením, chladicí vodou apod. (cca 2 až 4 % z odvedeného tepla).

4.4 Konstrukce LD konvertoru

Kyslíkový konvertor sestává z konvertorové nádoby (reaktoru), sklápěcího mechanismu, trysky a odprašovacího zařízení (viz obr. 7). Mezi příslušenství nezbytné k zajištění funkčnosti konvertoru patří:

- zavážecí bedna (koryto), na ocelový odpad
- nalévací pánev na tekuté surové železo
- licí (rafinační) pánev na vyrobenou ocel
- strusková pánev
- zásobníky na struskotvorné materiály včetně vázícího zařízení a násypky
- sopouch na odvod spalin z konvertoru
- odpichový otvor na zadní straně konvertorové nádoby.



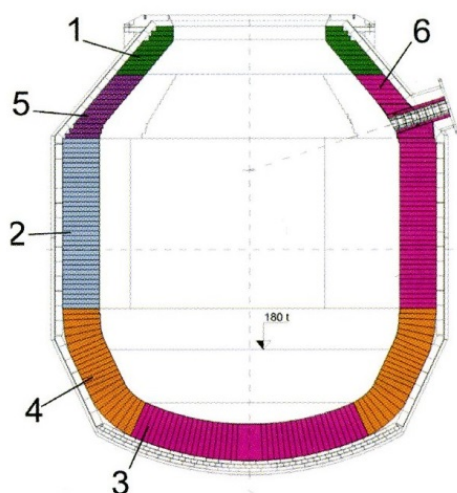
Obrázek 7. Uspořádání kyslíkového konvertoru a základního příslušenství

Těleso konvertoru sestává z ocelového pláště a vyzdívky. Střední část je válcovitá, horní část má tvar komolého kužele a tvar spodní části je obvykle kulovitý.

Ocelový plášť konvertoru je nosným prstencem a čepy uloženy v ložiskách stojanu a lze jej sklápět až o 360 °.

4.4.1 Vyzdívka LD konvertoru

K vyzdívání kyslíkových konvertorů se v současné době využívají téměř výlučně magnezito uhlíkové materiály různých typů, kterými se vyzdívají jednotlivé zóny konvertorové nádoby. Ke zvýšení životnosti vyzdívky se zavedly pásmové vyzdívky z různých druhů MgO-C staviv. Celkový design vyzdívek kyslíkového konvertoru je na obr. 8.



Legenda:

- 1 – vyzdívka hrdla*
- 2 – vyzdívka stěny – strusková čára při odpichu*
- 3 – vyzdívka dna*
- 4 – vyzdívka přechodové části MgO-C staviv s 15 % C*
- 5 – vyzdívka sázecí stěny MgO-C staviv s 10 % C*
- 6 – vyzdívka hrdla v oblasti odpichového otvoru*

Obrázek 8. Celkový design kyslíkového konvertoru

Vyzdívka přiléhající k ocelovému plášti – trvalá vyzdívka – je zhotovena z páleného magnezitu s nízkým obsahem Fe_2O_3 , CaO , SiO_2 a Al_2O_3 . Trvalá vyzdívka je zděna z magnezitových tvárnic. Prostor mezi trvalou a pracovní vyzdívkou je tvořen výduskou na bázi slinutého magnezitu s obsahem MgO min 63 hmot.%.

Vyzdívka válcovité stěny konvertoru je vystavena různým namáháním, které vyžadují různé druhy žáromateriálů. V oblasti hrdla a čepů není vyzdívka vystavena působení strusky – používají se MgO-C staviva s 10 až 14 %C s antioxidanty nebo bez nich. Oblast struskové čáry je vyzděna tvárnici MgO-C vázanými smolou s antioxidanty.

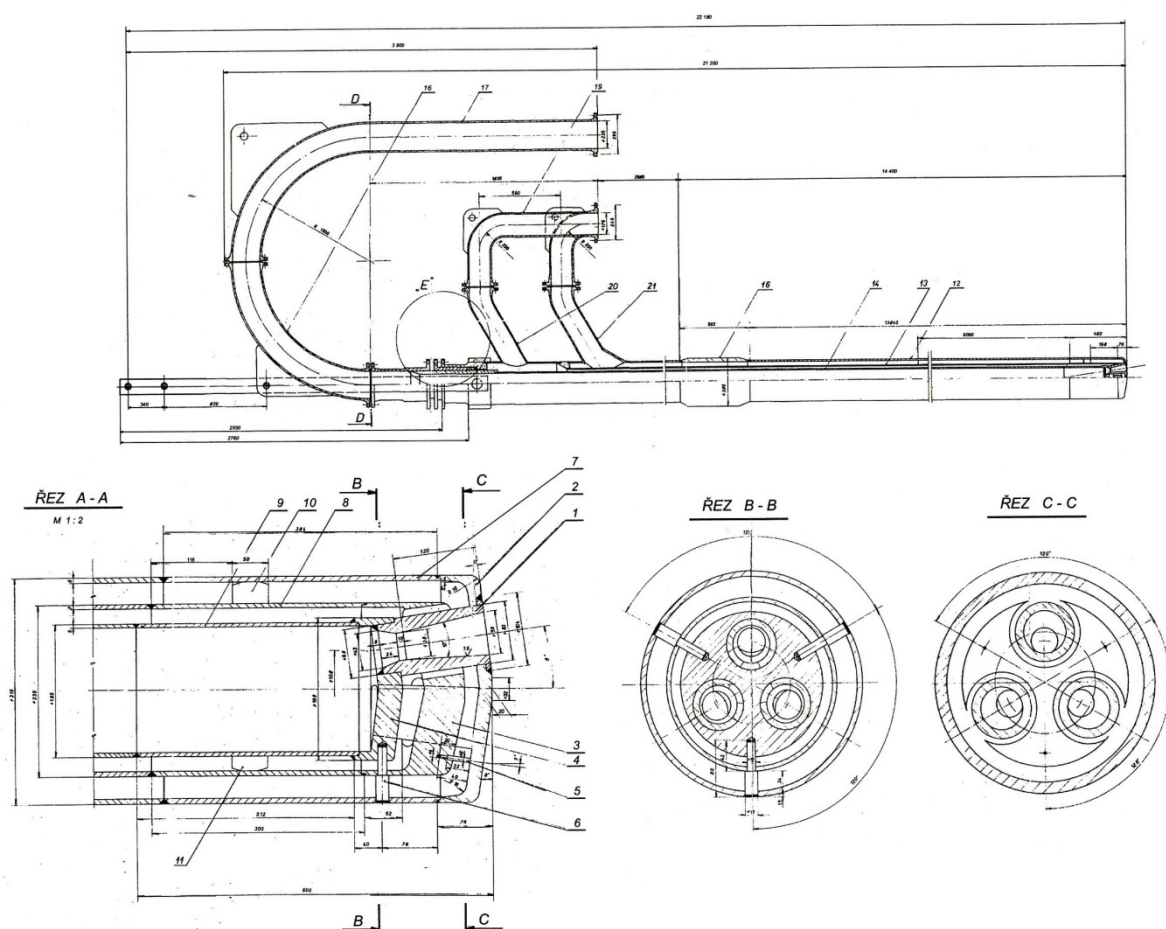
Dno kyslíkového konvertoru tvoří vrstva izolační trvalé vyzdívky a pracovní vyzdívky. Izolační vyzdívka je tvořena vyzdívkou z bazických materiálů, na kterou se kladou tvárnice z tvrdého šamotu nebo ze železitého MgO slínku. Další vrstvu tvoří magnezitové tvárnice a vrstva z taveného MgO cca 250 mm. Pracovní vrstva vyzdívky je zděna z tvárnic MgO-C s antioxidanty o síle cca 750 mm. Tloušťka dna konvertoru bývá 1,5 m, tloušťka stěn cca 1 m.

4.4.2 Kyslíková tryska

Tryska pro přívod kyslíku musí umožnit dmýchání kyslíku v požadovaném množství, tlaku a vzdálenosti od hladiny lázně. Uspořádání jejího ústí má významný vliv na průběh zkujňování. V současné době se používají většinou trysky víceotvorové.

Kyslíková tryska je konstruována tak, aby vystupující proud kyslíku vytvářel na jedné straně optimální podmínky ve vztahu k obsahu FeO ve strusce a v průběhu oxidace doprovodných prvků v kovové lázni a na druhé straně aby příznivě ovlivňoval vznik emulze kovu a strusky a stupně opotřebení vyzdívky.

Konstrukce tříotvorové trysky je schematicky znázorněna na obr. 9.



Obrázek 9. Konstrukce tříplášťové trysky

Z obr. 9 je patrné, že tryska je tříplášťová, střední trubkou protéká kyslík a vnější dvě mezikruží jsou určeny pro přítok chladicí vody (vnitřní mezikruží) a odtok chladicí vody (vnější mezikruží). Ocelová tryska je zakončena měděnou hlavicí s několika Lavalovými dýzami (viz řez B-B obr. 9). Lavalovy dýzy musí zajistit nadkritický výtok kyslíku, tzn. že rychlost vytékajícího paprsku kyslíku musí být větší, než je rychlost zvuku v daném prostředí. Hodnota Machova kritéria vytékajícího kyslíku je cca 1,3. Osa Lavalových dýz oproti kolmici je vychýlena o 5 až 8 ° což umožní zvýšit obsah FeO ve strusce a urychlit rozpouštění vápna. Nadkritická rychlost výtoku kyslíku minimalizuje přisávání pecní atmosféry a tudíž i znečištění dmýchaného kyslíku. Proto i délka paprsku s nadkritickou rychlostí kyslíku by měla zasahovat od ústí trysky až k hladině lázně.

Intenzita dmýchaného kyslíku je 2,5 až 3,5 m³.t⁻¹.min⁻¹. Např. u 200 t konvertoru při průtoku kyslíku 600 m³.min⁻¹ je intenzita dmýhání 3,0 m³.t⁻¹.min⁻¹.

4.5 Technologie dmýhání kyslíku

Celkovou dobu dmýhání kyslíku lze rozdělit na několik částí:

1. **Předeheřev pecní vsázky** před naléváním surového železa. Provádí se (ne však vždy) pro zlepšení tepelné bilance konvertoru a zvýšení průsady šrotu. Podíl šrotu ve vsázce lze zvýšit na 30 až 33 %.

2. **Zážeh zkujňovacích reakcí** po nalití surového železa, spuštění trysky k hladině lázně a zahájení intenzivního dmýchání. Doba do zážehu oxidace křemíku trvá cca 10 až 30 sekund. V této době dochází k oxidaci železa na oxidy (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3), následně k jejich rozpouštění, čímž se v kovu zvyšuje obsah kyslíku, a také k růstu obsahu FeO ve tvořící se strusce.

Vznikající hnědočervené dýmy oxidů železa se vyskytují i v odprašcích odsávaných z konvertoru. Ve chvíli, kdy obsah kyslíku v surovém železe překročí rovnovážný obsah vzhledem k obsahu křemíku, dojde k započetí oxidace křemíku. V tento okamžik zmizí barevné dýmy, protože veškerý kyslík je spotřebováván na průběh zkujňovacích reakcí.

3. **Hlavní foukání** kyslíku probíhá po zážehu zkujňovacích procesů až do konce zkujňování, trvá cca 16 až 19 minut. V průběhu hlavního foukání dojde k oxidaci všech doprovodných prvků (Si, Mn, C, P) v surovém železe a k vytváření aktivní zásadité strusky zajišťující především odfosfoření kovové taveniny. Současně se musí vznikající ocel vyhřát na odpichovou teplotu.

Ve 13. minutě tavby se krátce sníží intenzita dmýchání O_2 (na cca $200 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) a provede se změření teploty a odběr vzorku kovu (někdy i strusky) tzv. „sublancí“ k analýze. Je-li analýza oceli i její teplota v souladu s DTP, provede se odpich oceli. Ten se realizuje přes odpichový otvor na zadní straně konvertoru. Po ukončeném odpichu se konvertor sklopí na sázecí stranu a vylije se struska do struskové pánve.

4. **Dofuk** kyslíku se provádí v případě, že analýza oceli (především obsah fosforu) není v souladu s DTP. V tom případě se do konvertoru přisadí vápno nebo magnezit a dolomit a krátce znovu zafouká kyslík. Dofuk je nežádoucí, protože prodlouží dobu tavby.

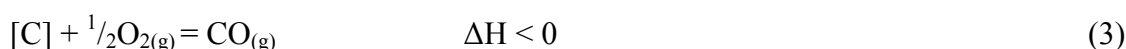
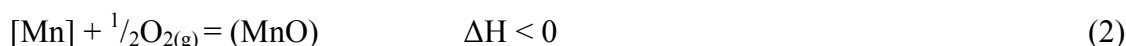
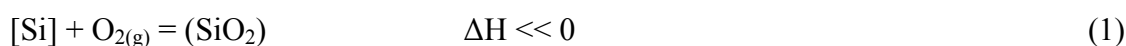
4.6 Průběh oxidace železa a doprovodných prvků

Oxidace železa a doprovodných prvků v surovém železe probíhá následujícími způsoby:

- 1) plyným kyslíkem,
- 2) kyslíkem rozpuštěným v objemu kovu,
- 3) kapičkami FeO zanesenými do objemu kovu.

ad 1) Oxidace prvků rozpuštěných v surovém železe plyným kyslíkem $\text{O}_{2(g)}$

Tyto reakce probíhají na rozhraní plyn-kov

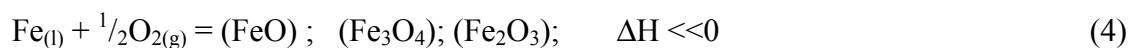


- Tímto způsobem se oxiduje cca 5% rozpuštěných prvků v tekutém surovém železe.

ad 2) Oxidace prvků v surovém železe kyslíkem rozpuštěným v objemu kovu

Nejprve je třeba popsat přechod plynného kyslíku do kovu. I když má železo ke kyslíku menší afinitu než Si, C, Mn, P, oxiduje se podle reakce (4) jako první a to plynným kyslíkem, který proniká do objemu kovu. Pravděpodobnost interakce molekuly kyslíku s atomem železa je mnohonásobně vyšší než s atomy rozpuštěných doprovodných prvků, protože surové železo obsahuje cca 95 hmot.% Fe_(l). Teploty v reakční zóně uvnitř objemu kovu dosahují až 2500°C a proto rychlost reakce (4) je nesmírně vysoká. Navíc zóna oxidace železa, která je uzavřená v objemu kovu, se nedostane do styku s vyzdívkou a ta není vysokou teplotu atakována. To je i princip patentu LD pochodu ve srovnání se spodem dmýchaným konvertorem.

Plynný kyslík tudíž nejprve železo oxiduje a teprve v druhé etapě se vzniklé oxidy rozpouštějí v železe.

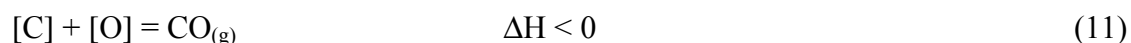
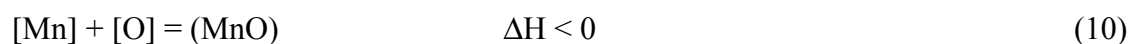
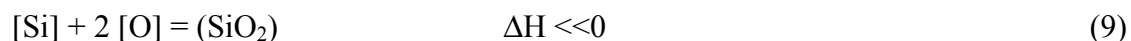


Výsledná reakce představuje jen formální součet reakcí předchozích. Vyšší oxidy železa se při styku s taveninou kovu redukují na FeO.



Podíl kyslíku, který ve formě (FeO) zůstane ve strusce a který jako atomárně rozpuštěný přejde do kovu lze ovlivnit vzdáleností kyslíkové trysky nad hladinou lázně. Při „měkkém dmýchání“ je tryska vysoko nad hladinou (např. 3 m) a vznikající FeO se soustřeďuje ve strusce, protože kapičky FeO jsou zaneseny pouze mělce pod hladinu kovu. Při „tvrdém dmýchání“ je tryska nízko nad lázní (např. 1,5 m), vznikající FeO je zanášen hluboko pod hladinu kovu a v důsledku reakce (5) se převážná část kyslíku rozpouští v kovu a obsah FeO ve strusce klesá.

Zkujňovací reakce rozpuštěným kyslíkem probíhají v objemu kovu



Tímto způsobem se oxiduje cca 85 % rozpuštěných prvků v surovém železe.

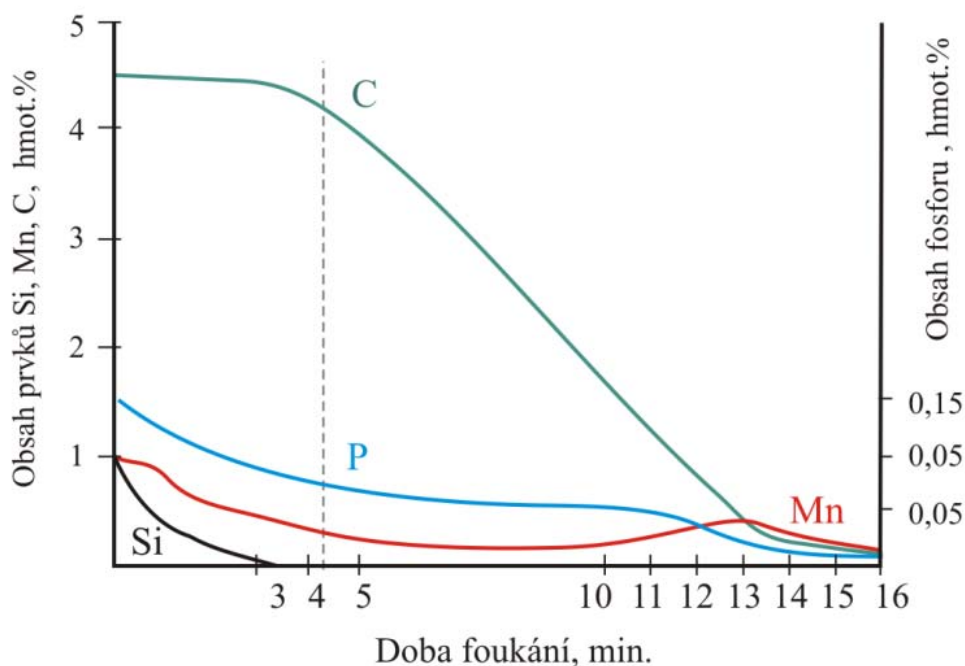
ad 3) Oxidace prvků v surovém železe na povrchu kapiček vzniklého FeO probíhá následně (strusková fáze s vysokým obsahem FeO je v surovém železe emulgována)



Příslušné reakce lze získat jako součet exotermických procesů (9), (10), (11) a endotermické reakce (5). Protože exotermický tepelný efekt oxidace uhlíku (11) je v absolutní hodnotě menší než endotermický efekt rozpouštění FeO v kovu (5), je i reakce (14) doprovázena spotřebou tepla.

Tímto mechanismem se oxiduje cca 10% prvků ze surového železa.

Průběh změn chemického složení kovu během dmýchání kyslíku znázorňuje „zkujňovací diagram“ – viz obr. 10.



Obrázek 10. Průběh změn chemického složení kovu během zkujňování v LD konvertoru

Ze zkujňovacího diagramu vyplývá.

- Obsah Si klesá k nule během 3 až 4 minut dmýchání.
- Mangan se oxiduje v závěru oxidace křemíku. V průběhu zkujňování může jeho obsah mírně vzrůst při nízkém obsahu FeO ve strusce (viz reakce 15) a v závěru zkujňování opět klesá, protože roste obsah kyslíku v kovu i FeO ve strusce.



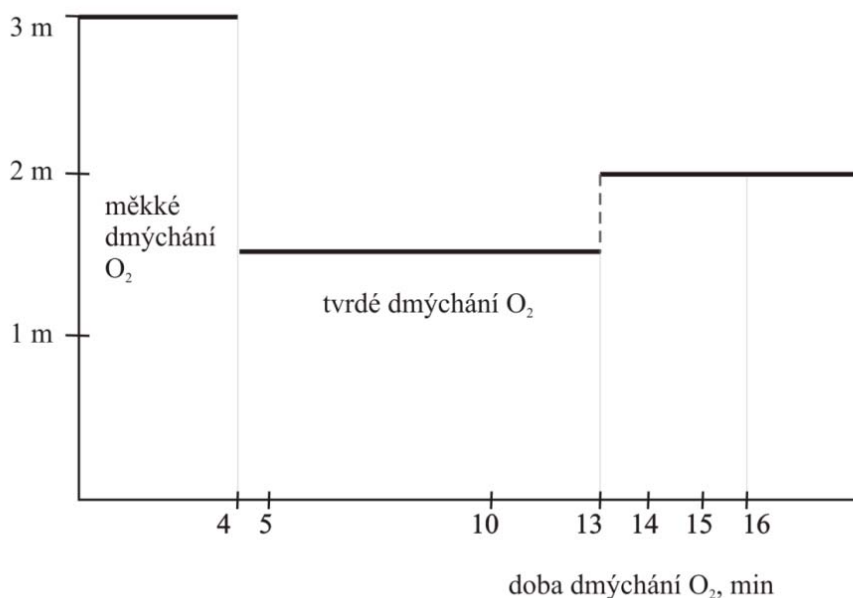
- Počátek oxidace uhlíku nastává po ukončení oxidace křemíku, kdy roste obsah kyslíku v kovu na požadovanou úroveň přesycení. Po dosažení kritického obsahu uhlíku jeho obsah v kovu již klesá pozvolně.
- Fosfor se oxiduje v průběhu celého zkujňování, zvláště na počátku (nízká teplota) a v závěru, kdy je struska silně bazická ($B \sim 3,5$) a oxidační (FeO 20 až 30 hmot.%).

Dosahované obsahy prvků v oceli před odpichem:

Si	:	0,001 hmot. %
Mn	:	0,1 až 0,15 hmot. %
C	:	0,04 až 0,07 hmot. %
P	:	0,02 až 0,01 hmot. %

4.6.1 Polohování trysky nad hladinou lázně

Intenzita dmýchání kyslíku je u většiny konvertorů konstantní po celou dobu tavby (s výjimkou doby odběru vzorků kovu „sublancí“). Množství dmýchaného kyslíku souvisí s velikostí konvertoru, jeho tvarem a volným prostorem nad lázní. Vysoká intenzita dmýchání zkracuje dobu zkujňování (tudíž dobu tavby) a na druhé straně je omezena nebezpečím výhozu strusky a oceli z konvertoru. Změnu intenzity dmýchání kyslíku lze do jisté míry nahradit změnou vzdálenosti ústí trysky nad hladinou lázně. Typické schéma polohování trysky v závislosti na průběhu zkujňování je pro 200 t konvertor uvedena na obr. 11.



Obrázek 11. Schéma polohování trysky nad hladinou lázně v LD konvertoru.

Vzdálenost ústí trysky od lázně výrazně ovlivňuje přechod kyslíku z plynné fáze jednak do kovu a jednak do strusky. Tím působí i na procesy, které v těchto fázích v průběhu zkujňování probíhají (viz obr. 11).

1. počátek tavby – měkké dmýchání (cca 3 m nad lázní). Hlavním úkolem je urychlit rozpouštění vápna a tím zvýšit zásaditost strusky, aby mohlo započít odfosfoření surového železa. To vyžaduje vysoký obsah FeO ve strusce, který zvyšuje její tekutost.

2. část tavby (cca od 5. minuty dmýchání) – tvrdé dmýchání. Křemík je zcela zoxidován na SiO₂, mangan částečně na MnO. Tvrdé dmýchání zajistí nárůst obsahu kyslíku v kovu, započne rychlá oxidace uhlíku, kdy veškerý kyslík z kovu i ze strusky je spotřebováván na oxidaci uhlíku. Rychlost této reakce je limitována rychlostí transportu kyslíku do reakční zóny, tzn. intenzitou dmýchání kyslíku. Tvrdé dmýchání je ukončeno cca ve 13. minutě zkujňování, kdy obsah uhlíku natolik poklesne, - dosáhne kritické hodnoty – kdy rychlost jeho oxidace již limituje transport (difúze) uhlíku do reakční zóny.

3. část tavby (od 13. minuty do konce zkujňování) – měkké dmýchání (cca 2 m nad lázní). Při podkritickém obsahu uhlíku je cílem dokončit odfosfoření oceli. K tomu slouží opětovný nárůst obsahu FeO ve strusce na cca 25 až 30 hmot.% a její vysoká zásaditost (B = 3,5 až 4,5), protože vápno je ve strusce již zcela rozpuštěno.

4.6.2 Oxidace uhlíku

Oxidace uhlíku probíhá za vzniku CO převážně podle reakce



Je to reakce slabě exotermická, avšak vzhledem k vysokému obsahu uhlíku v surovém železe (cca 4,5 hmot.%) se významně podílí na ohřevu vsázky konvertoru na odpichovou teplotu oceli. Jako jediná ze zkujňovacích reakcí produkuje plynnou fázi – bubliny CO míchají kovovou lázeň i strusku a zajišťují průběh reakcí mezi struskou a kovem. V závěru tavby, kdy uhlíková reakce již téměř neprobíhá, je její míchací efekt nahrazován dmýcháním argonu do lázně dnem konvertoru. Uhlíková reakce intenzivně probíhá mezi 5. a 13. minutou zkujňování, kdy je dosažen kritický obsah uhlíku v kovu (cca 0,1 až 0,2 hmot.%). To je obsah uhlíku, kdy se mění nejpomalejší, tzn. limitující článek reakcí – difúze rozpouštěného kyslíku v nadkritické oblasti na limitující difúzi uhlíku do reakční zóny v podkritické oblasti.

4.6.3 Odfosfoření surového železa v LD konvertoru

Fosfor ve většině případů představuje ve vyrobené oceli nežádoucí prvek. V surovém železe určeném pro konvertorovou výrobu oceli je jeho obsah limitován. Vysoká efektivnost konvertorového procesu vyžaduje jednostruskovou technologii tavby. Proto by obsah fosforu v surovém železe neměl překročit 0,2 až 0,3 hmot.%. V podmínkách České republiky se vzhledem k nízkofosforovým rudám obsah P nachází v rozmezí 0,1 až 0,18 hmot.%. Limitované obsahy fosforu ve vyráběných ocelích.

- Běžná uhlíková oceli pod 0,02 hmot.%
- Jakosti oceli: pod 0,01 hmot.%
- Oceli dlouhodobě namáhané za vysokých teplot: 0,001 hmot.%

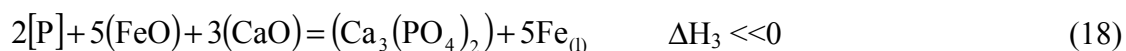
4.6.3.1 Termodynamika procesu odfosfoření v LD konvertoru

Úspěšný přechod fosforu do oxidické strusky je podmíněn několika faktory a to především:

- Chemickým složením strusky
- Chemickým složením kovu
- Oxidačním potenciálem strusky a kovu
- Teplotou

Fosfor se v roztaveném železe nachází v atomární podobě. K jeho oxidaci a přechodu do strusky dochází na mezifázovém rozhraní struska – kov.

Odfosfoření surového železa je dvoustupňový proces. Nejprve dochází k oxidaci fosforu na mezifázovém rozhraní se struskou přítomným FeO a následně musí být vzniklý P_2O_5 ve strusce stabilizován zásaditým oxidem CaO. Tyto reakce lze popsat rovnicemi



Protože oxidace fosforu (16) je silně exotermická, i výsledná reakce (18) je opět silně exotermická.

Ze vztahu pro rovnovážnou konstantu reakce (18) vyplývají optimální podmínky odfosfoření kovu

$$K_P = \frac{a_{(Ca_3(PO_4)_2)}}{[\%P]^2 \cdot a_{(FeO)}^5 \cdot a_{(CaO)}^4 \cdot f_P} \quad (19)$$

- vysoká aktivita FeO (obsah 18 až 25 hmot.%) a CaO (obsah 45-55 hmot.%) ve strusce
- nízká aktivita $Ca_3(PO_4)_2$ ve strusce - obsah $Ca_3(PO_4)_2$ lze snížit stahováním strusky
- snížená teplota cca 1550 - 1600°C.

Nadměrný obsah FeO ve strusce (nad 30 %) snižuje aktivitu CaO v důsledku přítomnosti kyselého oxidu Fe_2O_3 a nadměrný obsah CaO (nad 60 %) zvyšuje teplotu likvidu strusky, tudíž její viskozitu, hustotu a posléze i heterogenitu strusky a proces odfosfoření zpomaluje.

Z výše uvedeného rozboru vyplývá, že odfosfoření surového železa vyžaduje oxidační a zásaditou strusku. V praktických podmínkách tavby v LD konvertoru odfosfoření probíhá především v 1. třetině dmýchání kyslíku (nízká teplota, v důsledku měkkého dmýchání vysoký obsah FeO ve strusce, počáteční relativně vysoký obsah fosforu v surovém železe). Limitující v této fázi procesu je obsah CaO ve strusce, který závisí na rychlosti asimilace

vápna struskou. Ve 2. třetině procesu, po započetí uhlíkové reakce (cca 5. minuta dmýchání), výrazně klesne obsah FeO ve strusce i obsah kyslíku v kovu. To způsobí pokles rychlosti odfosfoření. V závěru zkujňování musí být snížen obsah fosforu minimálně na hodnotu limitovanou DTP. Důvodem je skutečnost, že po odpichu z konvertoru je ocel dezoxidována a stejně i vznikající pánvová struska musí být redukční (s minimálním obsahem FeO i MnO). V tomto prostředí probíhá redukce fosforu ze strusky do kovu. Hotovní (závěrečná) struska v LD konvertoru je silně zásaditá (veškeré vápno je již rozpuštěno) a vzhledem ke zvýšené poloze trysky roste i obsah FeO ve strusce. Současně je v kovu minimalizován obsah Si (cca 0,001 hmot.%), C (cca 0,05 hmot.%) i Mn (cca 0,10 hmot.%). Tudíž roste obsah oxidů železa ve strusce (na 20 až 30 hmot.%) i obsah kyslíku rozpuštěného v kovu (cca 0,10 hmot.% = 1000 ppm). Odfosfoření opět probíhá i když teplota oceli vzrostla (na cca 1630 °C).

Pokud je obsah fosforu v oceli před odpichem vyšší než limitovaný, na strusku se přidá dávka dolomitu nebo magnezitu či vápna a provede se krátký dofuk. Dofuk kyslíku je nežádoucí, protože prodlužuje dobu tavby.

4.6.4 Odsíření oceli v LD konvertoru

LD konvertor není zařízení určené k odsíření oceli. Příčinou je skutečnost, že po větší část tavby se reakcí s kovem účastní silně oxidační struska s obsahem FeO 10 až 30 hmot.%. Tomu odpovídá i vysoký obsah kyslíku v kovu a tudíž rovnováhy reakcí odsíření (20), (21) jsou posunuty na stranu výchozích látek



K částečnému odsíření může dojít jen při zvýšeném obsahu síry v surovém železe.

Protože v konvertorových plynech byl detekován SO_2 , lze předpokládat, že malý díl síry v kovu i ve strusce (~10 %) se oxiduje na SO_2 .



nebo



Tyto reakce předpokládají přímou oxidaci síry plynným kyslíkem nebo oxidaci CaS ve strusce na siřičitan vápenatý, který za vysokých teplot disociuje na $\text{CaO} + \text{SO}_2$. Protože i sázené struskotvorné materiály (např. vápno) obsahují síru, může se stát, že ocel při odpichu má vyšší obsah síry než vsazené surové železo.

4.6.5 Plyny v konvertorové oceli

- Vodík.** Zdrojem vodíku ve vyráběné oceli jsou vsázkové materiály – vlhkost vápna, koks, aglomerát, ocelový odpad, atd. Vzhledem k intenzivnímu vývinu bublin CO během zkujňování a vysokému obsahu rozpouštěného kyslíku v závěru tavby jsou v LD konvertoru dobré podmínky pro dosažení nízkého obsahu vodíku v oceli. Odvodění oceli je podporováno i dmýcháním Ar spodem do konvertoru a to především v závěru tavby, kdy je omezen průběh uhlíkové reakce. Dosahované obsahy vodíku v oceli před odpichem jsou i pod 2 ppm.
- Dusík.** Zdrojem dusíku v konvertorové oceli jsou porézní sázené materiály (koks, vápno, aglomerát atd.) i atmosféra konvertoru. Tím, že se dmýchá do konvertoru čistý kyslík (nad 99,5 % O₂), je i ve vyrobené oceli obsah dusíku nízký (cca 50 až 70 ppm). Jeho obsah je v průběhu tavby snižován jak bublinami CO, tak i dmýchaným argonem.
- Kyslík.** Kyslík je zkujňovací medium. Veškerý dmýchaný kyslík přechází jednak do strusky ve formě oxidů, jednak do atmosféry ve formě CO a jednak zůstává rozpuštěný ve vyrobené oceli. Protože v závěru zkujňování jsou všechny doprovodné prvky zoxidovány na minimální úroveň, kyslík v posledních minutách tavby oxiduje železo a FeO se rozpouští v kovu. Proto má ocel při odpichu z konvertoru vysoký obsah kyslíku a to 800 až 1200 ppm. Tato skutečnost má nepříznivý dopad na vysokou spotřebu feroslitin při následné dezoxidaci.

4.6.6 Struska v LD konvertoru

Vývoj chemického složení strusky během tavby je určující pro konečné složení oceli, především pro minimalizaci obsahu fosforu. Chemické složení strusky ovlivňuje technologické parametry tavby:

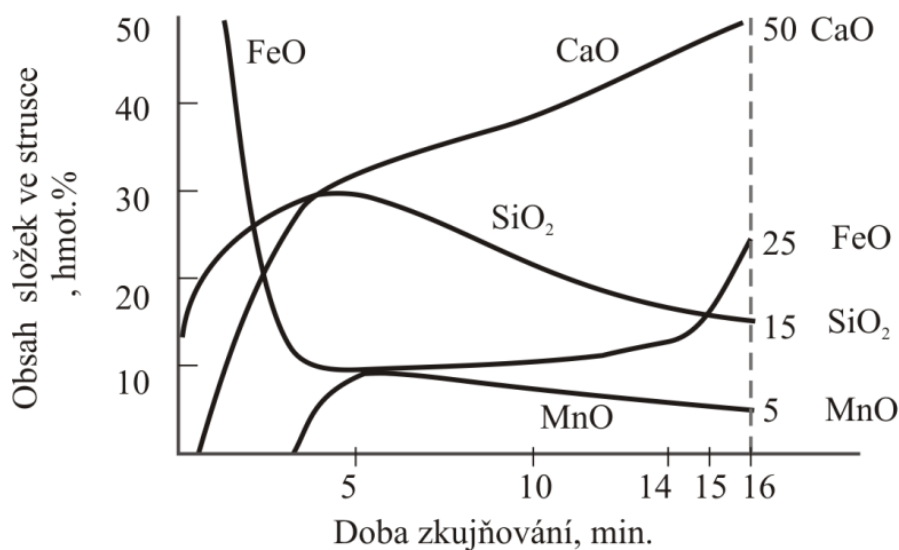
- podíl sázeného surového železa a ocelového odpadu
- složení nekovové vsázky, především hmotnost vápna
- intenzita dmýchaného kyslíku a polohování trysky

V průběhu zkujňování se chemické složení strusky mění. Vývoj chemického složení strusky včetně dosahovaných konečných obsahů oxidů znázorňuje obr. 12.

Jako první po zahájení dmýchání kyslíku vznikají oxidy železa, především FeO. Jeho obsah ve strusce po započetí zkujňovacích reakcí, a to zvláště uhlíku, klesá a opět roste po dosažení kritického obsahu uhlíku.

Obsah SiO₂ dosahuje maxima v závěru oxidace křemíku a vzhledem k růstu hmotnosti strusky jeho obsah až do konce zkujňování klesá. Oxid manganatý se vyskytuje ve strusce po započetí oxidace manganu, dosahuje maxima a v průběhu uhlíkové reakce až do konce dmýchání jeho obsah klesá.

Obsah CaO trvale v průběhu zkujňování narůstá, s tím jak se ve strusce rozpouští vápno. V důsledku toho roste trvale i hmotnost strusky.



Obrázek 12. Vývoj chemického složení strusky v průběhu zkujňování v LD konvertoru

Hmotnost strusky na konci tavby je cca 10 % z hmotnosti oceli. Tato struska se po odpichu z konvertoru vylévá do struskové pánve (vyklopením konvertorové nádoby na sázecí stranu). Někdy se část tekuté strusky po přidání materiálů obohacených MgO použije na opravu vyzdívky dna konvertoru.



Shrnutí pojmů kapitoly

- Je uvedeno v části „Členění kapitoly“



Otázky k probranému učivu

- Formulace otázek k učivu odpovídá názvům dílčích kapitol v části „Členění kapitoly“

5 VÝROBA OCELI V KYSLÍKOVÝCH KONVERTORECH POCHODEM OBM, RESP. Q-BOP (OXYVIT V ČESKÉ REPUBLICE)

Členění kapitoly

- ✓ Trysky a jejich chlazení
- ✓ Konvertorová nádoba
- ✓ Dmýchané materiály
- ✓ Vsázka OBM konvertoru
- ✓ Zkujňování surového železa v OBM konvertoru
- ✓ Tvorba strusky v OBM konvertoru
- ✓ Porovnání LD a OBM konvertoru
- ✓ Konvertory s kombinovaným dmýcháním



Čas ke studiu: individuální



Cíl: Cílem kapitoly je seznámení s technologií vedení tavby v OBM konvertoru, základními parametry konvertoru a procesy při zkujňování surového železa.

Základní pojmy jsou obsahem části „Členění kapitoly“

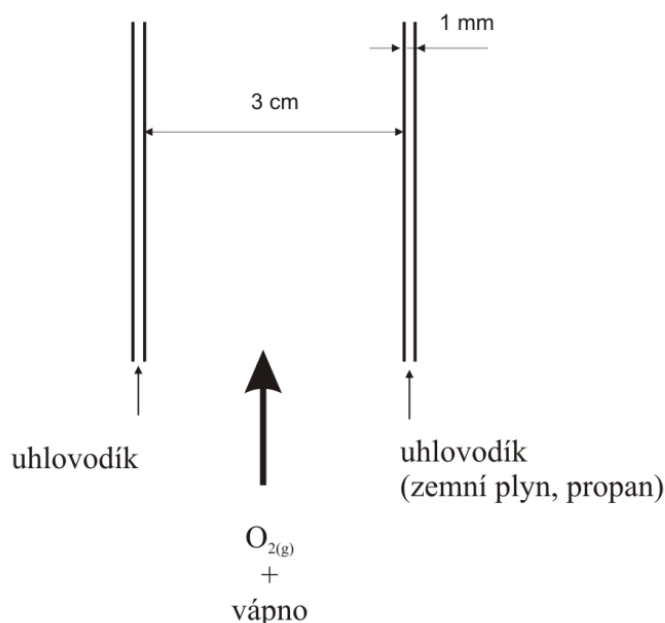


Výklad

Spodem dmýchané konvertory mohly být umístěovány v ocelárnách místo Thomasových konvertorů. Na rozdíl od LD konvertorů s dlouhou tryskou umístěnou nad konvertorem nevyžadují stavbu nové budovy ocelárny „na zelené louce“.

5.1 Trysky a jejich chlazení

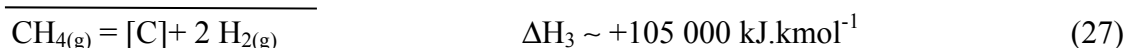
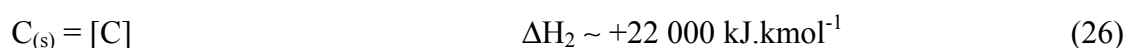
Při spodním dmýchání kyslíku tryskami umístěnými ve dně konvertoru, dochází v okolí trysek ke vzniku teplot nad 2500 °C. Aby nedocházelo k nežádoucímu otavování vyzdívky dna konvertoru, je kyslík přiváděn do tekutého kovu pomocí dvojitých trysek. Vnitřní částí trysky o průměru cca 2,5 až 3,5 cm je přiváděn kyslík resp. kyslík současně s jemně rozemletým vápnem a vnější mezerou o tloušťce cca 1mm se přivádí plynné uhlovodíky (viz obr. 13).



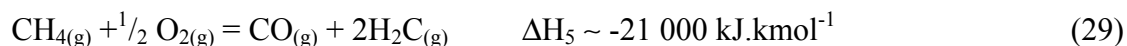
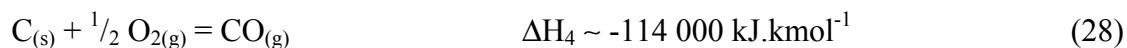
Obrázek 13. Schéma kyslíkové trysky OBM konvertoru.

K chlazení ústí trysky se nejčastěji používá zemní plyn (obsahuje 98 hmot. % metanu) nebo jiné uhlovodíky např. propan, resp. kapalně uhlovodíky odpovídající motorové naftě (proces CLU – Creusol-Loire-Udelholm).

Vlivem vysoké teploty kovu dochází v ústí trysky k termickému rozkladu současně dmýchaného uhlovodíku, což je silně endotermická reakce. Vznikající uhlík se rozpouští v kovu a opět se jedná o slabě endotermickou reakci. Výsledný proces je tudíž spojen s intenzivní spotřebou tepla



Na druhé straně je třeba maximálně omezit oxidaci metanu resp. disociovaného uhlíku dmýchaným kyslíkem, které jsou exotermické (28, 29) a chladicí účinek reakce (25) by kompenzovaly.



To úzce souvisí s kinetikou procesu, tzn. s rychlostí termického rozkladu.

Příklad.

Rychlost termického rozkladu metanu popisuje Arrheniova rovnice

$$k = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$$

kde:	A	... frekvenční faktor, s ⁻¹	$A_{CH_4} = 3,645 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$
	E	... aktivační energie disociace metanu, J.mol ⁻¹	$E_{CH_4} = 271960 \text{ J.mol}^{-1}$
	k	... rychlostní konstanta disociace, s ⁻¹	

Za předpokladu, že termická disociace metanu je reakcí 1. řádu, platí

$$c = c_0 \cdot e^{-k\tau}$$

kde	c	... koncentrace metanu v čase τ
	c_0	... koncentrace metanu v čase $\tau = 0$; $c_0 = 1$
	τ	... doba průběhu disociace, s

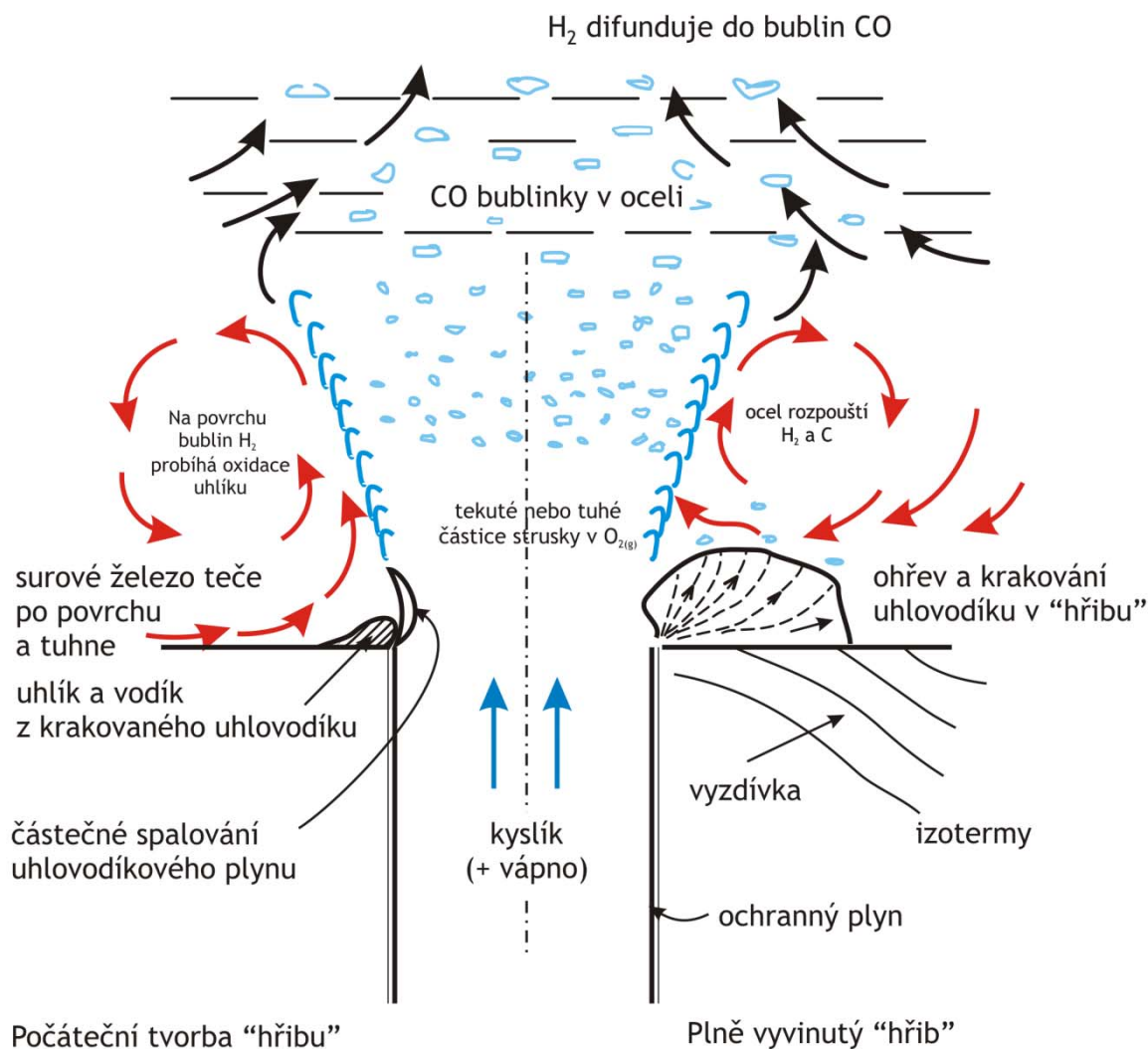
Podíl disociovaného metanu v čase τ v procentech jeho výchozí koncentrace lze vyjádřit rovnicí

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100 = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \cdot 100 = (1 - e^{-k\tau}) \cdot 100$$

Za předpokladu, že v ústí trysky je v důsledku oxidace tekutého železa teplota 2000 °C (2273 K), pak stačí doba styku metanu s kovem 0,2 s, aby metan disocioval z 98,3 % ($K_{2273K} = 20,497 \text{ s}^{-1}$). Při vyšší teplotě dojde k úplnému rozkladu metanu v čase kratším než 0,1 s. To znamená, že za těchto podmínek metan disociuje již v ústí trysky, což je podmínkou jejího chlazení. Pokud by disociace probíhala pomaleji, tzn. ve větší vzdálenosti od ústí trysky, pak by spotřebované teplo nechladilo trysku nýbrž kov nad ní.

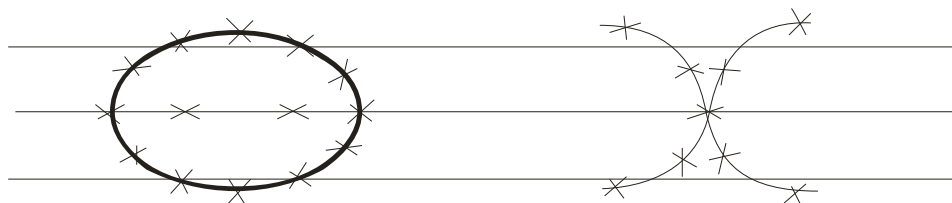
Proto množství dmýchaného zemního plynu závisí nejen na disociačním teple metanu, ale i na rychlosti termické disociace, která je dána stabilitou dmýchaného uhlovodíku a teplotou kovu v ústí trysky. V důsledku ochlazování ústí trysky podél jejího okraje tekuté surové železo a vytváří pórovitý „hřib“ – viz obr. 14.

Rychlost zemního plynu protékajícího póry „hřibu“ klesá a tím se zlepšují podmínky pro krakování metanu. Snižuje se i možnost smíchání zemního plynu s kyslíkem a průběh nežádoucí oxidace CH₄, která je silně exotermická.



Obrázek 14. Děje probíhající v okolí trysky OBM konvertoru

Počet a rozmístění trysek ve dně konvertoru souvisí s intenzitou a rovnoměrností míchání lázně. Příkladem je umístění 14 trysek do elipsy nebo 9 trysek do tvaru X.



5.2 Konvertorová nádoba

Konvertorová nádoba je tvořena pláštěm a oddělitelným dnem. Důvodem je nižší životnost vyzdívky dna konvertoru oproti stěnám nádoby i při chlazení trysek. Další odlišnost spočívá v tvaru konvertoru, který na rozdíl od LD konvertoru má menší poměr výšky k vnějšímu průměru ($H:D = 1,0$ až $1,1$; LD: $H:D \approx 1,2$). To souvisí s celkově klidnějším průběhem zkujňovacích reakcí při dmýchání O_2 spodem. Tloušťka vyzdívky dna je cca 1,5 m, tloušťka vyzdívky pláště cca 1,0 m.

5.3 Dmýchané materiály

Vnitřní částí trysky OBM konvertoru se dmýchá čistý kyslík (nad 99,5 % O_2) ve směsi s jemně rozemletým vápnem. Jejich optimální poměr zajišťuje směšovač kyslíku a vápna před konvertorem. Vápno by mělo být tvrdě pálené, aby nedošlo k zalepování trysek. Celková spotřeba kyslíku je cca $55 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$ oceli, což odpovídá LD konvertoru. Spotřebu kyslíku na jedné straně zvyšuje parciální oxidace metanu, které nelze zcela zabránit, na druhé straně ji snižuje nižší obsah FeO ve strusce OBM konvertoru.

Pokud se nedmýchá kyslík s vápnem, musí se do konvertoru dmýchat inertní plyn, aby nedošlo k zalepení trysky proniknutým tekutým kovem. Jako inert se používá dusík, někde i argon. Inert se dmýchá vnitřní trubkou i vnějším mezikružím trysky. Výměna dmýchaného kyslíku a zemního plynu za inertní plyn se uskutečňuje „mžikovými“ ventily, aby nedošlo k poklesu tlaku v trysce, k průniku tekutého kovu a zalepení trysky.

5.4 Vsázka OBM konvertoru

Vsázku tvoří pevný ocelový odpad a tekuté surové železo. Podíl ocelového odpadu je cca 23 až 25 % vsázky. Tento podíl je nižší než u LD konvertoru (25 až 30 %) vzhledem k horší tepelné bilanci OBM konvertoru – nižší obsah FeO ve strusce – cca 10 hmot.% (LD: 20 až 30 hmot.%).

Požadované složení ocelářenského surového železa je stejné jako u LD procesu.

Teplota surového železa závisí na jeho odpichové teplotě a vzdálenosti ocelárny od vysokých pecí, resp. na době transportu do ocelárny.

Zlepšení tepelné bilance OBM procesu můžeme zajistit:

- jednak dospalováním CO v konvertorových plynech v hrdle nádoby konvertoru pomocí horní kyslíkové trysky.
- jednak předeřevem nasazeného šrotu dmýcháním zemního plynu a kyslíku tryskami spodem ještě před nalitím surového železa.

Sázení šrotu a následně surového železa se provádí z přední sázecí strany, odpich oceli přes odpichový otvor nakloněním konvertoru na opačnou stranu.

Po dobu sázení i odpichu se tryskami do konvertoru dmýchá inertní plyn.

5.5 Zkujňování surového železa v OBM konvertoru

Po ukončeném sázení se konvertor pootočí do pracovní (svislé) polohy a provede se záměna dmýchaného inertu za kyslík s jemně rozemletým vápnem.

Pořadí oxidace prvků v surovém železe je stejné jako u LD konvertoru, tzn. křemík, mangan, uhlík a po celou dobu zkujňování fosfor. Přesto vykazuje zkujňovací proces určité zvláštnosti.

- 1) Přejchod plynného kyslíku do oceli a strusky. Jako u LD konvertoru plynný kyslík nejprve oxiduje železo a vznikající FeO se následně rozpouští a zanáší kyslík do kovu (viz reakce (4) a (5).

Spodní dmýchání kyslíku však maximálně prodlužuje dobu styku FeO s kovem. V důsledku toho je obsah FeO ve strusce nízký a nepřekračuje cca 10 hmot.%. Současně má OBM konvertor (oproti LD konvertoru) vyšší výtěžek kovu až o 3 až 4 %.

- 2) Oxidace doprovodných prvků v surovém železe probíhá převážně kyslíkem rozpuštěným v kovu, částečně i plynným kyslíkem. Vzhledem k nízkému obsahu se oxid FeO podílí na zkujňování méně než v LD procesu.
- 3) Oxid SiO_2 z oxidovaného křemíku je na povrchu zrn vápna ihned neutralizován na $(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)$. Proto během prvních 3 minut klesne obsah křemíku téměř na nulovou hodnotu.
- 4) Oxidace manganu probíhá současně s oxidací křemíku, avšak pomaleji. Obsah Mn v průběhu tavby i ve vyrobené oceli je vyšší než v LD procesu. Důvodem je nízký obsah FeO ve strusce a posunutí rovnováhy reakce (30) doleva.



Zvýšený obsah Mn v oceli před odpichem (0,15 až 0,25 hmot.%) koresponduje s nižším obsahem rozpouštěného kyslíku (500 až 800 ppm; LD: 800 až 1200 ppm) a úsporou dezoxidačních feroslitin.

- 5) Termický rozklad zemního plynu v ústí trysky. Produktem krakování metanu je plynný vodík. Bublínky vodíku představují povrch, na kterém probíhá oxidace rozpuštěného uhlíku bez nutnosti nukleace nové fáze- bublin CO.

Proto může uhlíková reakce (11) probíhat téměř souběžně s oxidací křemíku a manganu. Na počátku probíhá uhlíková reakce pomaleji, protože se dělí o kyslík s oxidovaným křemíkem. V dalším průběhu až do kritického obsahu uhlíku je oxidace uhlíku limitována intenzitou dmýchaného kyslíku.

- 6) Oxidace fosforu. Vzhledem k nízkému obsahu FeO ve strusce, probíhá kyslíkem adsorbovaným na povrchu zrníček vhněteného vápna podle reakce (31). Vznikající P_2O_5 je následně neutralizován oxidem vápenatým podle reakce (32).

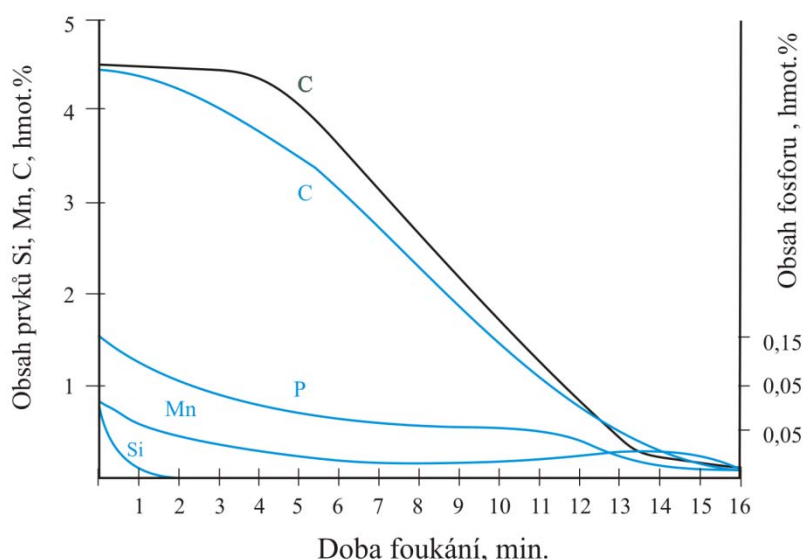


Vzhledem k rovnoměrnému přísunu kyslíku spolu s vápnem probíhá odfosfoření úspěšně od počátku až do konce dmýchání. Ve vyrobené oceli lze dosáhnout i méně než 100 ppm fosforu.

- 7) OBM konvertor stejně jako ostatní konvertory není agregátem určeným k odsíření. Pokud během zkujňování klesne obsah síry v kovu, pak byl např. zvýšený obsah síry v surovém železe, resp. i oxidační struska má určitou sulfidovou kapacitu, tzn. schopnost pohlcovat síru. Určitý podíl, cca 15 % = odstraněné síry se oxiduje na SO_2 .

5.5.1 Změny chemického složení kovu během dmýchání kyslíku

Tyto změny znázorňuje zkujňovací diagram OBM procesu. V diagramu jsou pro porovnání současně zakresleny průběhy poklesu obsahu prvků v LD konvertoru (černě) a OBM konvertoru (červeně) – viz obr. 15.



Obrázek 15. Průběh změn chemického složení kovu během zkujňování v OBM (modře) a LD (černě) konvertoru

Z diagramu na obr. 15 vyplývá:

- všechny oxidační reakce (Si, Mn, C) probíhají poněkud rychleji než v LD konvertoru. Z toho plyne, že doba zkujňování je poněkud kratší a to cca 15 až 16 minut (LD: cca 16 až 18 minut).
- V průběhu celé tavby jsou všechny reakce blíže k rovnováze. Z tohoto důvodu je celý proces dobře říditelný počítačovým programem. K tomu se využívá porovnávání skutečného obsahu uhlíku s teoreticky vypočteným (z intenzity dmýchání kyslíku a dalších parametrů tavby) v průběhu zkujňování. Skutečný obsah uhlíku v kovu se průběžně počítá z měřeného obsahu CO ve spalínách.
- Příčinou výše uvedených odlišností je větší intenzita míchání lázně při dmýchání plynů dnem konvertoru oproti hornímu dmýchání.

5.6 Tvorba strusky v OBM konvertoru

Ve spodem dmýchaném konvertoru se vyskytují dva druhy strusky.

1) **Mikrostruska**, která se vytváří na povrchu zrníček dmýchaného vápna ze vznikajících oxidů (Fe, Si, Mn, P). Je to aktivní struska, která se podílí na všech reakcích s kovem. Částice (kapičky) strusky se nepřetržitě obnovují a vyplouvají k hladině lázně.

2) **Akumulační struska** na povrchu lázně, která mikrostrusku pohlcuje. Tato struska je relativně chladná, na povrchu i štěrkovitá a nepodílí se na reakcích s kovem. Pokud bychom v kombinovaném dmýhání foukali kyslík i horní tryskou, může se částečně na procesech zkuňování podílet.

5.7 Plyny v konvertorové oceli

Vodík se rozpouští v kovu po celou dobu tavby v důsledku krakování metanu. Současně se i částečně vymývá do bublinek oxidu uhelnatého, nebo do bublin inertního plynu dmýchaného do konvertoru před odpichem oceli. Přesto je ve zkuňené oceli 5 až 10 ppm, vodíku, což je pro jakost většiny oceli nepřijatelné. Obsah vodíku snížíme u tekuté oceli následným vakuováním, respektive v ingotu jejich dlouhodobým setrváním v kole po vystripování. Vodík má čas za červeného žáru difundovat z oceli do atmosféry.

Dusík. Obsah dusíku v tekuté zkuňené oceli, při použití argonu jako inertního plynu, je nízký cca 50 ppm. Pokud se dmýhá jako inert do oceli dusík, pak v závěru tavby za vysoké teploty se jeho obsah v oceli bude zvyšovat.

5.8 Porovnání LD a OBM konvertoru

Výhody OBM konvertoru:

- Vysoká homogenita lázně v průběhu celé tavby.
- Vyšší výtěžek kovu v důsledku nižšího obsahu FeO ve strusce.
- Nižší obsah kyslíku v oceli před odpichem a následná úspora dezoxidačních feroslitin.
- Téměř žádný výhoz konvertoru i nižší vypařování železa se opět projeví ve zvýšeném výtěžku.

Nevýhody OBM konvertoru:

- Vyšší spotřeba žáromateriálů na časté přezdívání dna konvertoru.
- Vyšší obsah vodíku v oceli.
- Nižší průsada ocelového odpadu.
- Složitější technika dmýhání (O_2 + vápno, zemní plyn, inertní plyn) včetně ventilů zabraňujících průniku tekutého kovu do trysek.

Přes některé výhody spodem dmýchaných konvertorů se ve světě prosadily LD konvertory resp. LD konvertory v kombinaci s dmýháním inertního plynu spodem. Hlavní příčinou je jednoduchost zařízení spojené s vysokou výrobností.

5.9 Konvertory s kombinovaným dmýcháním kyslíku a inertního plynu

Kombinované pochody mají za cíl spojit výhody horem i spodem dmýchaných konvertorů. Mezi konkrétní cíle patří:

- 1) Zvýšit výtěžek kovu snížením obsahu FeO ve strusce a tím i snížením hmotnosti strusky.
- 2) Zlepšit tepelnou bilanci procesu a tím i podíl ocelového odpadu ve vsázce.
- 3) Zlepšit podmínky pro řízení procesu minimalizací odchylek od rovnovážného stavu v každém okamžiku tavby.
- 4) Vytvořit podmínky pro výrobu oceli se zvýšeným obsahem uhlíku.

Nejčastěji se využívá systém, kdy kyslík je dmýchán horní tryskou a inertní plyn je přiváděn pomocí porézních tvárnic či jiných prostupných elementů dnem konvertoru. Tento systém se označuje jako TBI (to-blown, inert-gas stirred).

V první třetině až polovině zkujňování se spodem přivádí levný dusík, následně pak je nutný argon, aby se nezvyšoval obsah dusíku v oceli. Spodem dmýchané konvertory (OBM) se vybavují horní kyslíkovou tryskou. Horem dmýchaný kyslík se vyžívá k dospalování CO v hrdle konvertoru (možnost zvýšit podíl sázeného šrotu). Vyšší intenzity horem dmýchaného kyslíku mohou zajistit ztekucení akumulární strusky a zlepšit odfosfoření oceli.



Shrnutí pojmů kapitoly

- Je uvedeno v části „Členění kapitoly“



Otázky k probranému učivu

- Formulace otázek k učivu odpovídá názvům dílčích kapitol v části „Členění kapitoly“

6 ZPRACOVÁNÍ SUROVÉHO ŽELEZA SE ZVÝŠENÝM OBSAHEM FOSFORU

Členění kapitoly

- ✓ Principy procesu
- ✓ Kaldo konvertor



Čas ke studiu: individuální



Cíl: Cílem kapitoly je seznámení s podmínkami zpracování surového železa s vyšším obsahem fosforu v konvertoru.

Základní pojmy jsou obsahem části „Členění kapitoly“



Výklad

Původně byl LD pochod vyvinut pro zpracování surového železa s nízkým obsahem fosforu ($P < 0,3$ hmot.%). Jednostrusková technologie LD pochodu je vysoce efektivní, protože zajišťuje maximální výrobnost konvertoru. Doba jedné tavby, tzn. sázení, zkujňování, odpich, trvá cca 60 minut bez ohledu na velikost konvertoru.

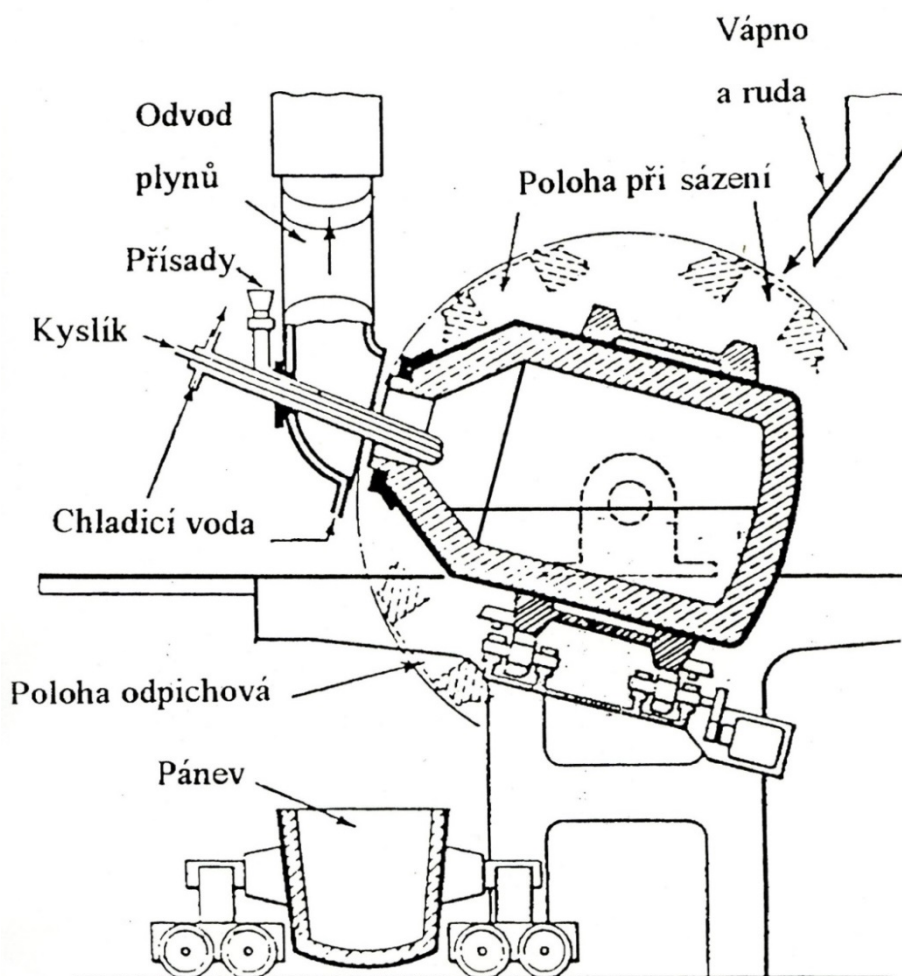
Má-li být v konvertoru zpracováváno surové železo s vyšším obsahem fosforu ($P \sim 0,4$ až $0,6$ hmot.%), musí být splněny některé další podmínky vycházející z teoretické podstaty procesu odfosfoření.

- 1) Vyšší podíl zásadité oxidační strusky vzhledem k hmotnosti oceli.
- 2) Urychlená tvorba odfosfořující strusky:
 - a) přidáním ztekucujících prostředků do vsázky
 - b) měkkým dmýcháním kyslíku resp. dmýcháním $O_{2(g)}$, víceotvorovou tryskou, což zvyšuje obsah ztekucujícího FeO ve strusce
 - c) optimalizací sázení vápna po dávkách
 - d) ponecháním zbytku tekuté strusky z předchozí tavby
- 3) Stahováním prvotní strusky a vytvoření strusky nové – dvoustrusková technologie.

Příkladem je technologie OLP (Oxygen Lime Process) nebo LD-AC, kdy je do konvertoru horem spolu s kyslíkem dmýcháno prachové vápno, nebo pochod LDP (LD-Pompey) využívající stahování strusky.

6.1 Kaldo konvertor

Konvertor, který dokázal jak odfosfořit, tak i zvýšit průsadu ocelového odpadu byl Kaldo konvertor (Kalling – Domnarvet). Schéma tohoto konvertoru je na obr. 16.



Obrázek 16. Schéma Kaldo konvertoru

Kaldo konvertor - charakteristika:

- otáčí se kolem podélné osy volitelnou rychlostí,
- v pracovní poloze je konvertor nakloněn cca 20° od vodorovné osy,
- tryska svírá s osou konvertoru úhel cca 5°,
- kyslík je na hladinu lázně dmýchán šikmo pod úhlem asi 25°.

Z odlišné konstrukce vzhledem k LD konvertoru plynou i nové možnosti Kaldo pochodu.

- 1) Šikmé dmýchání kyslíku (stejně jako měkké dmýchání) zvyšuje obsah FeO ve strusce.
- 2) Pomalé otáčení konvertoru spolu s vysokým obsahem FeO urychluje rozpuštění vápna a současně i urychluje odfosfoření na rozhraní struska kov.
- 3) Rychlé otáčení konvertoru má za následek hromadění strusky u stěn, obnažení lázně a urychlení uhlíkové reakce.
- 4) Šikmé dmýchání kyslíku umožňuje i dospalování CO na CO₂ nad lázní. V důsledku lepší tepelné bilance je možno zvýšit podíl šrotu ve vsázce až na 45 %.

Kaldo konvertor umožňuje i stahování strusky při vysokém obsahu fosforu v surovém železe.

Hlavní přednosti tohoto konvertoru spočívají ve velké flexibilitě vůči vsázkovým materiálům, v možnosti zpracovat až dvojnásobek ocelového odpadu vůči LD konvertoru.

Hlavní nevýhody Kaldo konvertoru:

- vysoká spotřeba žařomateriálů
- vysoká investiční náklady
- prodloužení doby zkujňování při stahování strusky až na 40 minut a tudíž malá výrobnost zařízení.

Nevýhody Kaldo procesu se projevily především ve vysokých nákladech na 1 tunu oceli oproti LD procesu. Proto se tyto konvertory při výrobě oceli neprosadily.



Shrnutí pojmů kapitoly

- Je uvedeno v části „Členění kapitoly“



Otázky k probranému učivu

- Formulace otázek k učivu odpovídá názvům dílčích kapitol v části „Členění kapitoly“

7 VÝROBA OCELI V TANDEMOVÝCH PECÍCH (T-PECE)

Členění

- ✓ Konstrukce Tandemové pece
- ✓ Průběh tavby při výrobě oceli v T-peci
 - Vsázka
 - Oxidace doprovodných prvků
 - Struska tandemového pochodu



Čas ke studiu: individuální



Cíl: Cílem kapitoly je seznámení s technologií vedení tavby v T-peci, konstrukcí T-pace a procesy při zkujňování surového železa.

Základní pojmy jsou obsahem části „Členění kapitoly“

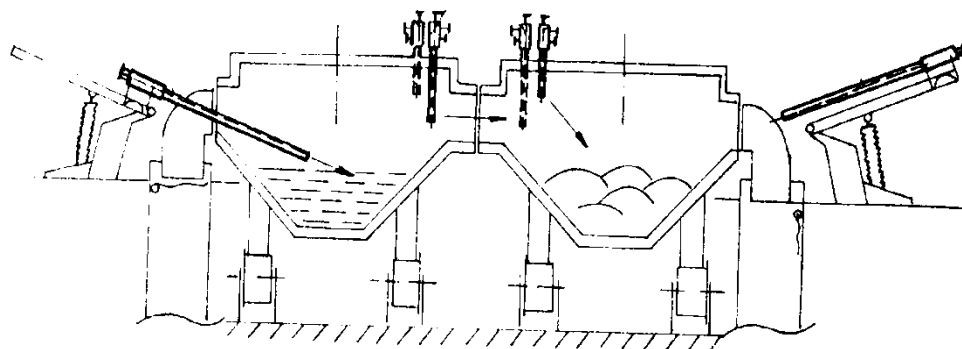


Výklad

Tandemové pece byly vyvinuty ze Siemens-martinských pecí, a tudíž nepatří mezi konvertory. V České republice zauímají významné místo, protože ještě v roce 2013 se téměř 50 % oceli vyrábělo na těchto pecích. T-pace ostravské hutě mají tonáž 2x200 t oceli.

Podstata výroby oceli v tandemových pecích spočívá ve využívání fyzikálního tepla spalín a chemického tepla z oxidace CO na CO₂ k předehřevu kovové a nekovové vsázky.

7.1 Konstrukce Tandemové pece



Obrázek 17. Schéma tandemové pece

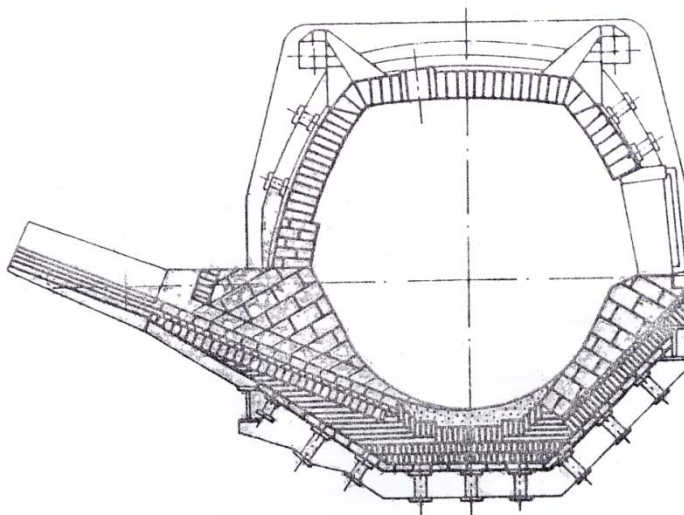
Tandemová pec sestává ze dvou nístějí:

- předehřívací nístěj
- zkujňovací nístěj
- nístěje jsou propojeny kanálem, který zajišťuje tok spalin ze zkujňovací do předehřívací nístěje
- každá nístěj je vybavena šikmo zasunutelnou zkujňovací tryskou, dále horní dospalovací tryskou (spaluje CO na CO₂) a někdy horní hnací tryskou (zabezpečují tok spalin do předehřívací nístěje)

Po každém odpichu se funkce jednotlivých nístějí i vyměňují. Vlastní pec tvoří:

- nístěj
- stěny pece
- klenba pece

V přední stěně jsou **sázecí otvory** opatřené dvířky, v zadní stěně je **odpichový otvor** včetně navazujícího žlabu. Pec je sklopná na odpichovou stranu (při odpichu oceli) i na sázecí stranu (při vylévání strusky pod pec). Po obou stranách pece jsou uzavíratelné **odtahové kanály** spalin a navazující **struskové komory** k zachycování hrubých částic ze spalin. Klenba pece je sestavena z panelů pro rychlou výměnu vyzdívky.



Obrázek 18. Příčný řez vyzdívkou tandemové pece

Vyzdívka nístěje:

- ochranná z magnezitových cihel (500 až 600 mm)
- pracovní z MgO-C materiálů (300 až 400 mm)

Zkujňovací trysky jsou vysouvateľné, zasahují do nístěje pod úhlem 30 – 65°. Trysky jsou zakončeny měděnou hlavicí s několika Lavalovými dýzami; jsou vodou chlazené. V průběhu zkujňování je možné vzdálenost trysky od hladiny lázně měnit.

Kyslík o čistotě 99,5 % O₂ je dmýchán do lázně intenzitou 0,5 až 1,5 m³.t⁻¹.min⁻¹. Např. pro tavbu 220 t při spotřebě O₂ 53 m³.t⁻¹ a 68 minutách tavby, to je cca 11660 m³ O₂ na tavbu. K dospalování oxidu uhelnatého se používá kyslík o čistotě 95 % nebo i vzduch.

7.2 Průběh tavby při výrobě oceli v T-peci

Výrobní pochod v T-peci probíhá současně v predehřivací i zkujňovací nístěji.

7.2.1 Vsázka

- ocelový odpad (33 až 35 % kovové vsázky)
- vápno kusové (5 až 6 % kovové vsázky; kusovost 3 až 5 cm)
- tekuté surové železo (chemické složení jako u kyslíkových konvertorů)

Pořadí sázení a vedení tavby.

Průběh tavby v tandemové peci lze rozdělit do tří údobí.

- I. údobí** – předehřivací nístěj (sázení a prohřev):
- prohlídka pece a mezitavbová oprava
 - sázení ocelového odpadu a jeho prohřev
 - sázení vápna a další prohřev až do nalévání surového železa.

- II. údobí** – zkujňovací nístěj (tavení):
- nalévání surového železa
 - tavení a zkujňování kovu primárním kyslíkem
 - stahování prvotní pěnivé strusky v 1. třetině zkujňování (cca 23 minut)

- III. údobí** – zkujňovací nístěj (dohotovení):
- vytvoření nové strusky z vápna a ředidel
 - další zkujňování
 - odběr 1. zkoušky kovu a měření teploty kovu (cca 50. minuta)
 - úprava strusky vápnem, ředidly, polohou trysky
 - měření teploty kovu před odpichem
 - dokončení tavby a odpich (cca 68 minuta)

7.2.2 Oxidace doprovodných prvků

Průběh a pořadí oxidace doprovodných prvků v surovém železe probíhá obdobně jako v LD konvertoru. Odlišnosti vyplývají z konstrukčního uspořádání pece a způsobu dmýchání kyslíku.

- 1) Zkujňovací tryska je šikmo pod úhlem 30 až 65° zboku zasouvatelna do nístěje.
- 2) Kyslík je dmýchán nižší intenzitou, kterou lze v průběhu zkujňování měnit.
- 3) Poloha trysky nad hladinou lázně se v průběhu tavby taktěž mění.

Tyto odlišnosti se na průběhu zkujňování projevují následovně.

- a) Šikmo umístěná tryska a nižší intenzita dmýchání kyslíku zajišťují vyšší obsah FeO ve strusce jak v průběhu, tak i v závěru tavby (obdoba měkkého dmýchání kyslíku v LD konvertoru).
- b) Vzhledem k nižší intenzitě dmýchání je i doba zkujňování podstatně delší –cca 68 minut.
- c) Dobu zkujňování prodlužuje i stahování pěnivé strusky po ukončené oxidaci křemíku.
- d) Stahování strusky a vytváření nové ze vsazeného vápna (dvoustrusková technologie) zlepšuje podmínky pro odfosfoření oceli, na druhé straně zhoršuje výtěžek kovu.

Křemík. Z doprovodných prvků se zoxiduje jako první téměř na nulovou hodnotu v 1. třetině zkujňování. Prvotní struska obsahující až 25 hmot.% SiO₂ se stahuje. Proto tandemová pec může zpracovávat surové železo až s 1 hmot.% křemíku.

Mangan. Oxiduje se, i když pomaleji, od počátku zkujňování. Rychlost jeho oxidace ovlivňuje poloha trysky nad lázní. Větší vzdálenost trysky (měkké dmýchání) zvyšuje obsah FeO ve strusce a tudíž i rychlost oxidace manganu (reakce: (FeO) + [Mn] = (MnO) + Fe(l)).

Tvrdé dmýchání kyslíku urychluje přechod kyslíku ze strusky do kovu. Přítomný uhlík se tímto kyslíkem oxiduje přednostně, protože má podstatně vyšší afinitu ke kyslíku než mangan. V závěru zkujňování při podkritickém obsahu uhlíku obsah manganu rychle klesá.

Uhlík. Charakter poklesu obsahu uhlíku je obdobný jako v LD konvertoru, avšak je mnohem pomalejší. V prvních 3 až 6 minutách oxidace uhlíku téměř neprobíhá. S klesajícím obsahem Si a Mn a rostoucí teplotou rychlost oduhličení narůstá a po cca 20 minutách zkujňování je maximální, limitovaná intenzitou dmýchání kyslíku. Po dosažení kritického obsahu uhlíku (cca 60. minuta) rychlost oduhličení prvku klesá. Vyrobená ocel obsahuje 0,04 až 0,07 hmot.% C.

Fosfor. Oxidace fosforu probíhá na hranici struska-kov přítomným oxidem FeO. Podmínkou stabilizace P₂O₅ ve strusce je současně vysoká zásaditost strusky (CaO: 45 až 50 hmot.%). Tato oxidační a zásaditá struska se vytváří brzy po započetí dmýchání kyslíku a proto i odfosfoření probíhá v průběhu celé tavby.

V první třetině zkujňování odfosfoření podporuje i nízká teplota lázně a počáteční obsah P v surovém železe. Ve druhé třetině zkujňování rychlost odfosfoření

výrazně zpomalí uhlíková reakce – způsobí pokles obsahu (FeO) pod 15 hmot.%. V závěru tavby je odfosfořovací schopnost strusky opět optimální. Na odfosfoření kovu velmi příznivě v tandemovém procesu působí stahování prvotní strusky a vytvoření strusky nové. Proto lze dosáhnout konečný obsah fosforu v kovu i po 0,015 hmot.%.

Síra. Silně oxidační struska po celou dobu zkujňování nevytváří vhodné podmínky pro odsíření. Lze předpokládat, že malý podíl síry (do 10 %) se oxiduje na SO₂. Konečný obsah síry v oceli je dán jeho obsahem v surovém železe a i hmotností strusky s určitou, i když minimální sulfidovou kapacitou.

Kyslík. Vzhledem k vysokému obsahu oxidů železa v hotovné strusce T-pece (~ 28 hmot.%) je i obsah kyslíku ve zkujněné oceli vysoký 800 až 1200 ppm (0,08 až 0,12 hmot.).

7.2.3 Struska tandemového pochodu

Průměrné chemické složení strusek v průběhu tavby T-pece (200 t) je uvedeno v tabulce.

Tabulka 1 Průměrné chemické složení strusek v průběhu tavby 200 t T-pece

Údobí tavby	Chemické složení %									$B = \frac{CaO}{SiO_2}$
	CaO	SiO ₂	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	
Stahování pěnivé strusky	27	23	7	9	3	20	5	4	0,05	1,2
Odběr I. zkoušky	39	18	7	6	3	11	6	5	0,06	2,2
Odběr poslední zkoušky před odpichem	40	12	5	4	4	19	9	4	0,02	3,3

Z tabulky pro vývoj obsahu přítomných složek vyplývá:

CaO: Obsah CaO neustále narůstá s tím, jak se postupně rozpouští vsazené vápno. V závěru dosahuje bazicita strusky hodnotu $B = 3,33$ i výše.

SiO₂: Obsah SiO₂ po úplné oxidaci křemíku naopak klesá. Přítomnost SiO₂ i po stažení pěnivé strusky je způsobena jen částečným stažením této strusky a další pokles jeho obsahu souvisí s růstem hmotnosti strusky v průběhu tavby.

MgO: Zdrojem MgO je vyzdívka pece, eventuálně sázené dolomitického vápno.

MnO: Jeho zdrojem je oxidovaný mangan v surovém železe.

Al₂O₃: Jeho původ je převážně z vyzdívký pece.

FeO , Fe_2O_3 : Struska je po celou dobu zkujňování silně oxidační, pouze v údobí průběhu uhlíkové reakce obsah FeO výrazně klesá. Na růstu obsahu oxidů železa se podílí měkké dmýchání kyslíku tryskou šikmo umístěnou k hladině lázně nebo snížená intenzita dmýchání. Při výskytu cca 135 kg strusky na tunu oceli je hmotnost oxidů železa v hotovné strusce cca 7,5 tun.

Z toho vyplývá, že z vychlazené tandemové strusky je třeba oxidy železa separovat a vracet je do výrobního cyklu. Omezujícím faktorem této separace je přítomný P_2O_5 , který s recyklovanou struskou přechází zpět do vsázky vysoké pece a následně jeho obsah v surovém železe narůstá. Vysoký obsah oxidů železa ve strusce snižují i výtěžek kovu na cca 88 %.

P_2O_5 : Obsah P_2O_5 ve strusce je dán především obsahem fosforu v sázeném surovém železe, dále pak oxidačním potenciálem a bazicitou strusky.



Shrnutí pojmů kapitoly

- Je uvedeno v části „Členění kapitoly“



Otázky k probranému učivu

- Formulace otázek k učivu odpovídá názvům dílčích kapitol v části „Členění kapitoly“

8 LITERATURA

- [1] PARMA, V.: *Ocelářství I*, VŠB-TU Ostrava, 1979, 276 s.
- [2] PARMA, V.: *Ocelářství II*, VŠB-TU Ostrava, 1980, 186 s
- [3] FRUEHAN, R. J.: *The Making, Shaping and Treating of Steel. Steelmaking and Refining* Volume. Chapter 9: Oxygen Steelmaking Processes. AISE Steel Foundation, 1998, 767 p.
- [4] BROŽ, L.: *Hutnictví železa*, SNTL Praha, 1988, 464 s.