

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Fyzikálně chemické pochody probíhající při výrobě oceli

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Anna ČEJKOVÁ**
Osobní číslo: **E10B0014P**
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Fyzikálně chemické pochody probíhající při výrobě oceli**
Zadávací katedra: **Katedra technologií a měření**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Tato práce vyžaduje odbornou konzultaci z oblasti metalurgie a chemie zpracování kovů.

1. Zpracujte rešerši na téma fyzikálně-chemických metod probíhající při výrobě oceli. Zaměřte se na využití chemických způsobů zpracování oceli v moderních agregátech.
2. Na základě rešerše vyberte nejčastěji používané technologie při zpracování oceli a popište jejich principy. Zaměřte se zejména na různé druhy pecí, vakuové zpracování oceli, pánvovou metalurgii a vakuové odkysličení produkční oceli.
3. U vybraných technik zpracujte důkladně principy jednotlivých technologií, jejich schémata, fotografie a popište probíhající procesy chemickými rovnicemi a zjistěte i ekonomické ukazatele použitých výrob.
4. Na základě zpracovaných údajů seřadte a přehledně vyhodnoťte nasazení jednotlivých technologických celků v celém procesu a zaměřte se na konkrétní aplikační nasazení v jednotlivých konkrétních situacích.
5. Celou práci popište i z hlediska ekonomického přínosu a využití daných technologií a technologických celků.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah pracovní zprávy: 20 - 30 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

Student si vhodnou literaturu vyhledá v dostupných pramenech podle doporučení vedoucího práce.


Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Pavel Štekl, Ph.D.**
Katedra teoretické elektrotechniky

Datum zadání bakalářské práce: **15. října 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce: **7. června 2013**


Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.
děkan




Doc. Ing. Vlastimil Škočil, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2012

Abstrakt

V této bakalářské práci se pojednává o fyzikálně chemických pochodech, které probíhají při výrobě oceli.

Na začátku jsou zmíněny různé vlastnosti tavenin kovů, reakce odfosfoření a odsíření, oduhličovací reakce a reakce dezoxidační. Také jsou zmíněny plyny, které se vyskytují ve slitinách železa.

V následující části práce je popsáno rozdělení primární a sekundární metalurgie. Jsou zde vyjmenovány agregáty a zařízení, které je možné využít ke zpracování ocelové taveniny.

Závěrečná část práce se zabývá ekonomickým hlediskem výroby. Jsou zde uvedeny orientační ceny jednotlivých složek vsázky (ocelový odpad, legující předslitiny).

Klíčová slova

Výroba oceli, ocel, primární tavící agregáty, sekundární metalurgie

Abstract

This thesis deals with the physical and chemical processes that take place in the production of steel.

At the beginning mentions the various properties of molten metals, reactions dephosphorustion and desulphurization, decarburization reactions and deoxidation. Also mentioned are the gases that occur in ferrous alloys.

In the following part describes the distribution of primary and secondary metallurgy. There are listed aggregates and devices that can be used to process the steel melt.

The final part deals with the economic aspect of production. They are presented here approximate prices of the individual components of the charge (steel scrap, alloying ligatures).

Key words

Steel production, steel, primary smelting aggregates, secondary metallurgy

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské, je legální.


.....
podpis

V Plzni dne 29.5.2013

Jméno příjmení
ANNA ČEJKOVÁ

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat všem, kteří mně s touto prací pomáhali, dávali rady a podporovali mě.

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	9
1 PŘEHLED FYZIKÁLNĚ CHEMICKÝCH PROCESŮ PROBÍHAJÍCÍCH PŘI VÝROBĚ OCELI..	11
1.1 ROZTOKY TAVENIN KOVŮ	11
1.1.1 Kyslík v roztaveném železe.....	11
1.1.2 Síra v roztaveném železe.....	12
1.1.3 Vodík v roztaveném železe	12
1.1.4 Dusík v roztaveném železe	13
1.1.5 Uhlík v roztaveném železe.....	13
1.1.6 Čistota oceli.....	14
1.2 ROZTOKY TAVENIN STRUSEK	15
1.3 REAKCE MEZI ROZTAVENOU STRUSKOU A ROZTAVENÝM KOVEM	16
1.3.1 Reakce odfosfoření.....	16
1.3.2 Reakce odsíření.....	17
1.4 ODUHLIČOVACÍ REAKCE	18
1.5 DEZOXIDACE OCELI	19
1.5.1 Srážecí dezoxidace	19
1.5.2 Difúzní dezoxidace	21
1.5.3 Dezoxidace syntetickými struskami	22
1.5.4 Dezoxidace ve vakuu	22
1.6 REAKCE MEZI ŽÁRUVZDORNÝM MATERIÁLEM A ROZTAVENÝMI KOVY	23
2 ZAŘÍZENÍ PRO PRIMÁRNÍ A SEKUNDÁRNÍ METALURGI OCELI.....	24
2.1 PRIMÁRNÍ TAVÍCÍ AGREGÁTY	24
2.1.1 Kyslíkový konvertor BOF	24
2.1.2 Elektrická oblouková pec.....	26
2.1.3 Elektrická indukční pec	29
2.2 SEKUNDÁRNÍ METALURGIE	29
2.2.1 Rafinace kovu inertními plyny (AP).....	30
2.2.2 Injektáž prachových přísad tryskou (SL, TN, IP)	32
2.2.3 Pánvová pec (LF).....	33
2.2.4 Pochod AOD.....	33
2.2.5 Pochod VD.....	35
2.2.6 Pochod VOD.....	35
2.2.7 Pochod VAD.....	36
2.2.8 Pochod ASEA - SKF.....	37
2.2.9 Vakuové odplynění oběžným způsobem (RH).....	39
2.2.10 Vakuové odplynění zdvižným způsobem (DH).....	39
2.2.11 Vakuové odplynění oceli v proudu.....	40
2.2.12 Vakuové obloukové pece (VAR)	40
2.2.13 Elektrostruskové přetavování a odlévání (ESP).....	41
2.2.14 Vakuové indukční pece	42
3 EKONOMIE A DOPADY NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ.....	45
4 ZÁVĚR.....	49
4.1.1 Použití jednotlivých procesů sekundární metalurgie v praxi	49
4.1.2 Technologické porovnání procesů ASEA – SKF, VAD a LF.....	49
5 LITERATURA	51

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

AP	Argon Pouring - rafinace taveniny inertními plyny
SL	Scandinavian Lancers – injektáž prachových přísad
TN	Thussen Niederheim – injektáž prachových přísad tryskou ke dnu pánve
IP	Injection proces – injektáž prachových přísad ke dnu pánve s taveninou
LF	Ladle furnace – pánvová pec
AOD	Argon Oxygen Decarburisation – oduhličení taveniny pomocí argonu
VD	Vacuum Degassing – vakuové odplynění
VOD	Vacuum Oxygen Decarburisation – vakuové oduhličení kyslíkem
VAD	Vacuum Arc Degassing – vakuové odplynění s elektrickým ohřevem
ASEA - SKF	kombinované rafinační zařízení
RH	Ruhrstahl Heraeus - vakuové odplynění oceli oběžným způsobem
DH	Dortmund Huttenunion - vakuové odplynění oceli zdvižným způsobem
VAR	Vacuum Arc Remelting - vakuové obloukové přetavování
ESP	elektrostruskové přetavování a odlévání
Pa	tlak plynu (Pascal)
EOP	elektrická oblouková pec
EIP	elektrická indukční pec
ppm	parts per milion – dílů (částic) na jeden milion (1ppm = 0,0001%)
keson	prostor, do kterého lze umístit rafinační pánev nebo indukční pec
kokila	je kovová nádoba, do níž se odlévá ocel, po ztuhnutí vznikne ingot
ingot	polotovár

Význam závorek u rovnic

V metalurgické praxi se používají různé typy závorek, než je zvykem v chemii a chemické praxi. Proto je důležité vysvětlit význam závorek, které jsou zde v textu použité, protože vyjadřují něco jiného, než je mimo metalurgii běžné.

()	prvky obsažené ve strusce
[]	prvky obsažené v tavenině
{ }	označení plynu obsaženého v tavenině, strusce

ÚVOD

S použitím oceli se každý setkává každodenně ve svém životě. Ocel je okolo nás. V současné době dochází ke zkvalitňování ocelí kvůli jejich použití v dopravním průmyslu (automobily, letadla, lodě) a energetickém průmyslu (jaderné reaktory, atd.). To vše vede k vývoji nových nebo vylepšených zařízení pro výrobu takto kvalitních ocelí. Je snaha o co nejmodernější a nejméně ekonomicky nákladná zařízení.

I když se dnes vyvíjejí stále nové agregáty, musejí konstruktéři vycházet z chemických reakcí, které se nemění a ovlivňují tak výrobu a jakost oceli. Některé chemické pochody nejsou zatím dostatečně známé, proto se často vychází jen z předpokladů na základě letité praxe a dlouhodobých provozních a profesionálních zkušeností, jak tento proces probíhá. I v tomto ohledu je snaha lépe prozkoumat všechny procesy, a tím zlepšit či zrychlit výrobu oceli.

1 PŘEHLED FYZIKÁLNĚ CHEMICKÝCH PROCESŮ PROBÍHAJÍCÍCH PŘI VÝROBĚ OCELI

Výroba oceli je složitý fyzikálně chemický děj probíhající za vysokých teplot. Zákony, které jsou důležité pro řízení celého děje, byly vytvářeny postupem času od samých počátků ocelářství.

Ovládnout fyzikálně chemické zákony, jež se uplatňují při výrobě oceli, je stále nezbytnější i z hlediska perspektivní možnosti automatického řízení metalurgických pochodů a jejich matematickému popisu [1].

Z výše uvedených důvodů je nutný rozbor těchto procesů probíhajících při výrobě oceli.

1.1 Roztoky tavenin kovů

Při výrobě oceli probíhá většina metalurgických reakcí v roztavené lázni, která představuje vícesložkový roztok. Studium fyzikálně chemických vlastností roztoků má proto pro teorii ocelářského pochodu značný význam. [1]

1.1.1 Kyslík v roztaveném železe

Kyslík je prvek, který je nezbytnou přísadou v oceli pro odstranění (oxidaci) některých nežádoucích prvků nebo ke snížení jejich koncentrace v tavenině.

Šenberger [2] uvádí, že kyslík reaguje se železem na atomární úrovni a již při nízkém parciálním tlaku kyslíku dochází k nasycení taveniny kyslíkem. Po nasycení železa kyslíkem se vylučuje na povrchu taveniny oxid železnatý a obsah kyslíku se již dále nezvyšuje a to ani při dalším zvýšení parciálního tlaku kyslíku nad taveninou. Rozpouštění kyslíku v tavenině lze popsat rovnicí:



Dále autor [2] uvádí, že maximální rozpustnost kyslíku v čistém železe při teplotě 1600 °C je 0,25 hmot. % a také je známo, že s rostoucí teplotou se rozpustnost kyslíku v tavenině železa zvyšuje.

Obsah kyslíku v roztavené oceli je ovlivněn do jisté míry také dalšími prvky v ní přítomné, jako křemík, mangan a uhlík. [1, 2]

1.1.2 Síra v roztaveném železe

Síra je v oceli obvykle nežádoucím prvkem. Zdrojem síry při výrobě oceli na elektrických pecích (běžné EOP mají příkon 200 - 350 kW.t⁻¹ s vsázkou do 35 tun, napětí pecního transformátoru je 100 V až 1 kV pro velké pece) je vsázka. [2, 19]

Rozpustnost síry v tuhém železe je velmi nízká, naproti tomu v roztaveném železe je prakticky neomezená [1, 3].

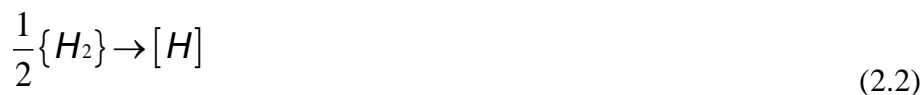
S nízkou rozpustností síry v tuhém železe souvisí vycezození síry v průběhu tuhnutí, kdy se z pravidla vylučuje v podobě snadno tavitelných oxysulfidů na hranicích zrn železa. Spolu s kyslíkem způsobuje síra lámavost oceli za červeného žáru a výrazně zhoršuje mechanické vlastnosti. [1]

Síra je škodlivým prvkem i pro lidský organismus. Zejména v ocelářských oblastech je toto znečištění patrné. Koncentrace oxidu síry jsou převážně v ostravské oblasti nejvyšší v České Republice. I když jsou na továrních komínech filtry, které mají zabránit oxidům síry kontaminovat ovzduší, nedokáží zabránit vzniku imisí a emisí a vysokým hodnotám nežádoucích látek ve vzduchu. V roce 2011 bylo naměřeno 20 122,6 tun/rok SO₂ v Moravskoslezském kraji. Podíl SO₂ v ovzduší byl 14,2 %. Dne 10.5 2013 byla koncentrace škodlivých látek v Ostravě 50 – 75 µg/m⁻³ a o okolí Ostravy 40 - 50 µg/m⁻³. [20]

1.1.3 Vodík v roztaveném železe

Vodík je velmi často v metalurgické praxi označován za škodlivý či nežádoucí prvek. Zhoršuje mechanické vlastnosti oceli, při tuhnutí vyvolává u ocelových odlitků bubliny a u těžkých odlitků způsobuje vnitřní trhliny. Vodík je obsažen v pecní atmosféře, ve formě vodní páry. Dalším zdrojem je vápno, které se musí uchovávat v uzavřených nádobách.

V současnosti je teoretickým předpokladem, že vodík je v taveninách železa přítomen jako atom, případně jako proton H⁺. Atomární rozpouštění vodíku v čistém železe lze popsat rovnicí:



Vzhledem k tomu, že rozpouštění vodíku v železe má endotermický charakter, jeho rozpustnost se s rostoucí teplotou zvyšuje. Rovnovážný obsah vodíku v roztaveném železe při teplotě 1600 °C a p_a = 101325 Pa cca 24, 66 ppm.

Obsah vodíku v roztavené oceli je závislý na dalších prvcích v ní přítomných. Nejvíce snižují aktivitu vodíku prvky, které tvoří s vodíkem hydridy. Hydridy jsou stabilní jen za

teplot pod 600 °C, za vyšších teplot vodík netvoří žádné sloučeniny. [2]

1.1.4 Dusík v roztaveném železe

Dusík řadíme k nežádoucím prvkům. Může způsobovat stárnutí oceli, křehnutí oceli a při určité koncentraci dochází i ke vzniku bublin v odlitku. Dusík vytváří sloučeniny nitridy, které vznikají při poklesu teploty. Nitridy jsou nežádoucí, protože mohou za zhoršení tažnosti a vrubové houževnatosti. Vznik nitridů [1]:



Prvky s vysokou afinitou k dusíku jako titan a hliník zabraňují stárnutí oceli. Během celého výrobního procesu se dusík dostává do oceli z pecní atmosféry. Mezi prvky, které zvyšují rozpustnost dusíku, patří chrom a mangan. Dusík se hromadí ve vratném materiálu. Vezmeme-li v úvahu, že dusík se vyskytuje v železe jako atom, potom platí pro přechod dusíku z plynné fáze do roztaveného železa rovnice [2]:



V elektrických obloukových pecích (skutečná spotřeba elektrické energie je 450 až 600 kWh.t⁻¹ na 1 tunu oceli) se dusík rozpouští v okolí elektrod a při teplotě při 1600 °C a p(N₂)= 101325 Pa je jeho rozpustnost cca 450 ppm. Oceli vyrobené v elektrické obloukové peci obsahují zpravidla 80 až 120 ppm dusíku. [2]

Mimo nitridů se v oceli mohou vyskytovat i karbonitridy, oxynitridy, kyanonitridy a podvojně nitridy (Fe_xMe_y)N_z a další. [1]

Aktivitu dusíku snižují prvky vanad, niob, chrom, tantal, mangan a molybden, ale zvyšují jeho rozpustnost.[2]

1.1.5 Uhlík v roztaveném železe

Uhlík je podstatným prvkem, který ovlivňuje vlastnosti železa. Železo, jako čistý kov, je měkké s malou pevností. Mezi vlastnosti, které uhlík ovlivňuje, patří tvrdost, svařitelnost, odolnost proti opotřebení a obrobitelnost.

Vsázka a nauhličovadla jsou zdrojem uhlíku. U elektrických obloukových pecí se

nauhličuje vsázka na 1 %. Výhodou vysokého obsahu uhlíku u elektrických obloukových pecí je snížení spotřeby elektrické energie na roztavení a snížení propalu železa. [2]

1.1.6 Čistota oceli

Během reakcí, které probíhají při výrobě oceli, se setkáváme s prvky přísadovými a doprovodnými. Prvky přísadové jsou užitečné z hlediska legování oceli, ale prvky doprovodné jsou převážně škodlivé. Za doprovodné, tudíž škodlivé prvky, je považována síra, fosfor, neželezné kovy, kyslík, dusík a vodík viz Tabulka č. 1. Za stopové prvky v metalurgii považujeme měď, cín, olovo, arsen a antimon. Tyto prvky se nedají odstranit standardními metalurgickými reakcemi. Mezi nečistoty také řadíme nekovové vměstky, které se v oceli objevují jako důsledek zplodin chemických reakcí mezi taveninou a okolní atmosférou. [10]

Vliv škodlivých a stopových prvků na vlastnosti oceli

Fosfor je řazen mezi stopové prvky, které výrazně zhoršují mechanické vlastnosti, především vrubovou houževnost a křehkost ocelí za studena. Čistotu oceli také ovlivňují sulfidické vměstky. Jak již bylo zmíněno, tak škodlivé účinky stopových prvků jsou nepříznivé proto, že se dají velmi těžko odstranit během běžných ocelářských pochodů. Železo a stopové prvky mají velmi odlišné fyzikální a chemické vlastnosti, a proto dochází při tuhnutí k jejich odměšování. Stopové prvky se chovají jako povrchově aktivní látka, a tudíž proto mají snahu nacházet se v blízkosti energeticky výhodných míst s porušenou vazbou mřížky – mezifázové rozhraní, dislokace, atd. Pro výrobu kvalitního výrobku s vysokými užitnými vlastnostmi je důležité, aby se pečlivě kontrolovala každá výrobní etapa. [3,10]

Tab. 1 Shrnutí škodlivých a užitečných prvků [2]

Prvek	v oceli	výskyt	důsledky
kyslík	žádoucí	vzduch	odstranění nežádoucích prvků
síra	nežádoucí	vsázka	způsobuje lámavost a zhoršuje mechanické vlastnosti, zdraví škodlivá
vodík	nežádoucí	pecní atmosféra	zhoršuje mechanické vlastnosti, způsobuje trhliny
dusík	nežádoucí	pecní atmosféra	stárnutí oceli, křehnutí oceli
uhlík	žádoucí	vsázka, nauhličovadla	ovlivňuje tvrdost, svařitelnost a odolnost proti opotřebení železa
fosfor	nežádoucí	vsázka	zhoršuje mechanické vlastnosti (vrubovou houževnatost a křehkost)

1.2 Rostoky tavenin strusek

Strusky mají za úkol dezoxidovat nežádoucí příměsi v roztaveném kovu a odsiřovat. Strusky také pohlcují nežádoucí prvky nebo sloučeniny v oceli, usměrňují přestup tepla mezi roztaveným kovem a okolní atmosférou, mezi roztaveným kovem a elektrickým obloukem a také omezují oxidaci taveniny. Strusky dělíme na zásadité a kyselé (podle chemického složení). Strukturu roztavených strusek lze popsat pomocí molekulární nebo iontové teorie. Zásadité strusky se používají nejčastěji, protože umožňují odsíření a odstranění fosforu.

Mezi základní prvky zásadité strusky patří oxid vápenatý (CaO), který má vysokou teplotu tavení. Je nutné, aby struska byla tekutá již za nižších teplot, proto se používá např. kazyvec (CaF₂), oxid hlinitý (Al₂O₃) a oxid železnatý (FeO), díky nimž se snižuje teplota tavení samotného CaO. Obsah oxidu železnatého je u oxidačních strusek okolo 20 % a u redukčních pod 3 %. Mimo uvedené složky se může ve strusce nacházet MgO (z vyzdívky pece) a další komponenty vznikající chemickými vazbami mezi struskou a kovem. Jak již bylo zmíněno, zásadité strusky obsahují vápno, kdežto kyselé strusky mají jako základní stavební složku oxid křemičitý (SiO₂).

Hlavním účelem strusky je absorpce nežádoucích prvků z oceli (oxid fosforu, síra, vodík, dusík a kyslík) a nekovových vměstků. Struska ztěžuje přechod kyslíku, vodíku a dusíku do kovu, protože tvoří přirozenou hranici mezi ocelí a atmosférou. [1,2]

H. Schenck byl zakladatelem *molekulární teorie* a zvolil pět základních sloučenin, které jsou ve struskách vždy přítomny a jsou stabilní [2]:



Postupným prověřováním této teorie se došlo k tomu, že tento předpoklad nebyl správný.

V roztavené strusce se nejdříve tvoří sloučeniny mezi nejkyselejšími a nejzásaditějšími oxidy. Nejkyselejší oxidy vypuzují méně kyselé oxidy a stejně tak nejzásaditější oxidy vytlačují ty méně zásadité. [1]

J. Chipman předpokládal v roztavených struskách vznik molekul jako 2(CaO.SiO₂),

$(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)_2$, avšak existence těchto sloučenin nebyla nikdy dokázána.

V praxi se však principy molekulové teorie strusek osvědčily a jsou dodnes používány k popisu reakcí mezi struskou a kovem [2].

Pro *iontovou teorii* je důležité, že jednotlivé složky roztavených strusek jsou elektrolyticky disociovány na ionty. Těmkin přepokládal, že dokonalý iontový roztok je tvořen pouze ionty (kovovými kationy, aniony kyslíku a anionty $\text{Si}_x\text{O}_y^{2-}$ a $\text{P}_x\text{O}_y^{2-}$ rozličné složitosti a také anionty síry) [2]. Každý kationt a aniont má určité vlastnosti, které v roztavených struskách určují iontový potenciál. Kationy přítomné ve struskách rozdělujeme na dvě skupiny:

1. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} mají větší rozměry a malé náboje
2. Si^{4+} , P^{5+} , Al^{3+} mají malé rozměry a velké náboje.

Podobně se rozdělují i anionty:

1. jednoduché anionty O^{2-} a Si^{2-}
2. stabilní komplexní anionty SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AlO_3^{3-}
3. málo stabilní anionty FeO_2^{2-} , CrO_2^- a OH^-

Všechny ocelářské strusky obsahují anionty kyslíku O^{2-} .

V ocelářské praxi se kombinují molekulová i iontová teorie dohromady. Například elektrickou vodivost strusek vysvětlujeme pomocí iontové teorie, avšak problém je se stanovením aktivit jednotlivých iontů. Strusky mají totiž jiné vlastnosti za vysokých teplot a při pokojové teplotě [1, 2].

1.3 Reakce mezi roztavenou struskou a roztaveným kovem

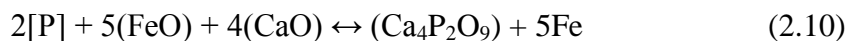
Nejdůležitější reakce probíhající mezi struskou a roztaveným kovem jsou reakce odfosfoření a odsíření, a proto budou dále podrobněji popsány. Samozřejmě, že mezi struskou a roztaveným kovem probíhá mnoho dalších reakcí, které podrobně popisuje například Myslivec.

1.3.1 Reakce odfosfoření

Fosfor se v tuhém železe vyskytuje v podobě fosforů Fe_3P , $\text{Fe}_2\text{P}(\text{Fe}_3\text{P})_2$. Odfosfoření je nejvýhodnější provádět za nižší teploty, protože se jedná o silně exotermickou reakci. Většina autorů se shoduje, že se v roztaveném železe fosfor vyskytuje v atomární podobě nebo jako Fe_2P . Nejčastěji se reakce odfosfoření vysvětluje pomocí molekulární teorie, ale i

zde se autoři rozcházejí a existuje více teorií. Fosfor zhoršuje některé vlastnosti, především vrubovou houževnatost a křehkost oceli za studena. Odfosfoření může probíhat i z hlediska iontové teorie. [1]

Pomocí molekulové teorie lze charakterizovat rovnicemi (celková rovnice):



Z hlediska iontové teorie [1]:



Literatura [1] uvádí, že se proces odfosfoření může probíhat ve dvou fázích. V první fázi probíhá oxidace fosforu, ve druhé fázi se P_2O_5 váže na stálou chemickou sloučeninu. Ve druhé fázi je zabráněno zpětné redukci fosforu do kovové lázně.

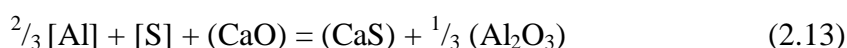
1.3.2 Reakce odsíření

Síra je prvkem, který je vysoce nežádoucí, proto by měl být v oceli její obsah velmi nízký. Obsah síry ovlivňují tyto faktory: aktivita kyslíku, chemické složení strusky, počáteční obsah síry v oceli a teplota.

Literatura [1, 2, 3 a 4] uvádí rovnici 2.12, která je použitelná pouze v případě, že by ocel neobsahovala prvky s vyšší afinitou ke kyslíku než má železo a celý proces je limitovaný obsahem FeO ve strusce. Oxid vápenatý je obsažený ve strusce a reaguje s železem a sírou v tavenině, vzniká tak oxid železitý a sulfid vápenatý ve strusce.[7]



Autoři [6 a 7] uvádí, že nízké obsahy síry v oceli lze dosáhnout pouze s minimálním obsahem FeO (oxidu železnatého) (max. 1 % až 2 %) ve strusce. Podle pramenů [6, 7 a 8] bude v oceli dezoxidované hliníkem probíhat reakce odsíření dle rovnice:



Tato reakce probíhá na mezifázovém rozhraní struska – kov. Důležité je, aby byla struska dobře dezoxidovaná a zásaditá. Všechny pokusy dokazují, že se zvyšující se teplotou se zvyšuje i stupeň odsíření.

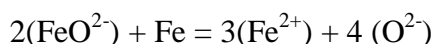
1.4 Oduhličovací reakce

Oduhličovací reakce je nejdůležitější součástí výroby oceli. V roztaveném železe, kdy spolu reagují uhlík a kyslík, vznikají plynné bubliny oxidu uhelnatého, které pronikají do roztaveného kovu a vyvolávají var lázně (za velmi vysokých teplot - 1600 °C). Var lázně způsobuje promíchání kovu, usnadňuje vyplouvání nekovových vměstků z kovu a vyrovnání složení i teplotu roztaveného kovu. [1] Reakce uhlíku s kyslíkem:



Tato rovnice platí jen při vysokém obsahu uhlíku v kovu, a klesne-li procentuální hodnota C pod 0,2 %, již téměř neprobíhá. V případě, že reakce probíhá na volném povrchu roztaveného železa, se může CO uvolňovat do plynné atmosféry. V metalurgické praxi se tak děje při normálním atmosférickém tlaku, a pokud není hloubka lázně v peci velká. Nově vzniklé plynné bubliny CO pronikají do již vzniklých bublin CO a opouštějí taveninu. Plynné bubliny oxidu uhelnatého mohou vznikat jen tehdy, pokud je parciální tlak CO v bublinách větší než vnější tlak. Vznik bublin je také podmíněn zvýšením koncentrace uhlíku a kyslíku. V praxi bylo dokázáno, že vznik plynných bublin oxidu uhelnatého, může probíhat buď na mezifázovém rozhraní roztavená struska – roztavený kov, nebo roztavená struska – půda pece. Vznik bublin na mezifázovém rozhraní roztavená struska – roztavený kov je ovlivněna nižšími teplotami, heterogenitou strusky a vysokým obsahem uhlíku a oxidu železnatého. Tyto bubliny mají malý rozměr a zapříčiňují pěnovost strusky. Vznik bublin na hranici roztavený kov – půda pece je ovlivněna smáčitelností půdy pece roztaveným kovem [1]. Celkový průběh oduhličovací reakce:

- rozpuštění kyslíku v roztavené strusce, průnik O_2 , CO_2 a H_2O v plynné atmosféře pece na hranici roztavená struska – plynná atmosféra $O_2 \rightarrow 2(O)$
- $(O)_{ADS} + 2(Fe^{2+}) + 3(O^{2-}) = 2(FeO^{2-})$ na mezifázové hranici
- Roztavená struska – plynná atmosféra a difúze aniontu FeO^{2-} (FeO^{2-}) struska – atmosféra $\rightarrow (FeO^{2-})$ struska – kov
- chemický děj roztavená struska – roztavený kov



1.5 Dezoxidace oceli

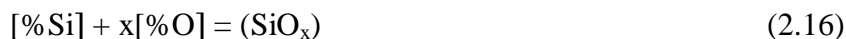
Dezoxidace oceli je velmi důležitým dějem, protože umožňuje přechod volného kyslíku na vázaný, reguluje nebo zastavuje oduhlčovací reakce a ovlivňuje vlastnosti oceli. Máme různé způsoby dezoxidací – např.: srážecí, difúzní, dezoxidace syntetickými struskami a dezoxidace za sníženého tlaku.

1.5.1 Srážecí dezoxidace

Srážecí dezoxidace je nejčastěji používaným způsobem v praxi. Pro tento proces lze použít křemík (ve formě ferosilicia), hliník (ve formě hliníkových housek), ale také další přísady jako titan, vápník a prvky vzácných zemin. Jako nejčastější přísada se používá hliník apod. kvůli tomu, že má větší termodynamickou stabilitu než oxid železnatý. Dochází ke snižování aktivity kyslíku, protože dochází k reakci s kyslíkem rozpuštěným v oceli. Produktem jsou oxidy v tuhém, tekutém nebo plynném stavu, které jsou stabilní. Část těchto oxidů zůstává v oceli jako vměstky a část proniká do strusky.

1.5.1.1 Dezoxidace křemíkem

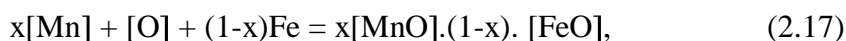
Hmotnostní obsah křemíku je 0,5 % až 0,6 % při teplotě 1500 °C až 1600 °C. Tento proces je vyjádřen rovnicí [1]:



Jak je vidět z této rovnice, produkt dezoxidace je závislý na obsahu křemíku v roztaveném železe. Výsledkem této reakce jsou křemičitany. Jejich složení je závislé na obsahu uhlíku, manganu a křemíku. Během tuhnutí se může křemík slučovat s dusíkem, který se také nachází v rozpuštěném železe, a vytváří se sloučenina nitrid SiN , který je velmi stálý. Roste-li koncentrace křemíku, vznikají nízkotavitelné silikáty. Máme-li ještě vyšší koncentrace křemíku, vzniká čistý oxid křemičitý.

1.5.1.2 Dezoxidace manganem

Máme-li nízký obsah manganu v roztaveném železe, může vyjádřit rovnicí takto [1]:



je-li vyšší obsah manganu, pak lze rovnicí vyjádřit takto [1]:



Mangan patří mezi slabé dezoxidační prvky. Slučuje se s kyslíkem a vzniká tak oxid manganatý, jenž má zásaditý charakter a tvoří tuhý roztok s oxidem železnatým. Při teplotě 1600 °C se tvoří vměstky, které jsou buď kapalné, nebo tuhé, záleží na poměru FeO/MnO. Mangan takto ovlivňuje tvar a složení sirnikových vměstků, které vznikají během tuhnutí. S rostoucím obsahem manganu se zhoršuje rozpustnost síry v roztaveném železe.

1.5.1.3 Dezoxidace hliníkem

Používá se jako nejběžnější dezoxidační přísada. Koncentrace hliníku u oceli na odlitky se pohybuje do 0,030 %. Při této koncentraci se zabrání vzniku bublin v odlitcích. Tento proces lze zapsat rovnicí [2]:



Výsledkem této rovnice je oxid hlinitý.

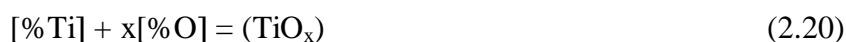
Literatura [7] uvádí, že kovový hliník snižuje obsah kyslíku v oceli. Jeho přebytek má vliv na jakost oceli, proto se udržuje v nízkých hranicích.

Záleží také na množství hliníku. Mění se tvar a rozmístění oxysulfidických vměstků i mechanické vlastnosti oceli. Během dezoxidace hliníkem roste rozpustnost síry v tuhém roztoku. [2]

1.5.1.4 Dezoxidace titanem

V závislosti na obsahu titanu vzniká buď oxid Ti_3O_5 , nebo při vyšší koncentraci Ti_2O_3 . Titan má slabší dezoxidační účinek než hliník, ale silnější než křemík. Titan má také silnou afinitu k dusíku a uhlíku. Do roztavené oceli se přidává jako koncentrovaný ferotitan s procentuálním zastoupením 25 % až 37 %. Pro dezoxidaci se používá současně s hliníkem.[2]

Jeho reakci popisuje rovnice (2.22) [1]:



1.5.1.5 Dezoxidace vanadem

Obecná rovnice dezoxidace vanadem je [1]:



Z teoretických poznatků vyplývá, že když se zvětšuje obsah vanadu v roztaveném železe, množství kyslíku se trvale nezmenšuje, naopak od určitého bodu se začíná opět zvyšovat. Dosud se však nepodařilo nikomu tento jev vysvětlit. [1]

1.5.1.6 Dezoxidace vápníkem

Vápník má nízký bod varu a jeho teplota bodu varu je 1498°C. Při teplotě 1600 °C je rozpustnost vápníku 0,02 % až 0,03 %. Prvky jako hliník, nikl a křemík snižují teplotu varu vápníku a současně dokážou zvyšovat rozpustnost vápníku. V ocelářské praxi se vápník používá proto, že je potřeba modifikovat vměstky (oxidy Al_2O_3 a sulfidy). Místo vápníku se dá také použít hořčík či baryum. Tyto prvky působí podobně jako vápník. [2]

1.5.1.7 Dezoxidace vzácnými zeminami

Jako vzácné zeminy se používají cer a lanthan. Oba prvky mají silnou afinitu k síře a silné dezoxidační účinky. Se sírou tvoří sirníky, které jsou velmi stabilní i za vysokých teplot. Přidáváním vzácných prvků do dezoxidované lázně se zlepšuje vrubová houževnatost oceli a zvětšují se plastické hodnoty. [1]

Mezi další dezoxidační prvky patří **komplexní přísady** jako je silikomangan (Fe-Mn-Si), AMS slitiny (Fe-Mn-Si-Al), aksimin (Fe-Si-Al), silikokalcium (Ca-Si) a silicium zirkon (Si-Zr). Komplexní přísady lze použít proto, že se zvyšuje dezoxidační schopnost prvků představující jejich složky. Výsledky těchto reakcí by měly mít nízký bod tání a malou hmotnost. Kvůli tomu mohou snadněji vyplouvat z lázně do strusky, která je na povrchu taveniny. [1]

1.5.2 Difúzní dezoxidace

Výsledkem extrakční dezoxidace je dezoxidace strusky a dochází ke snižování obsahu kyslíku v oceli přechodem do strusky na základě Nernstova zákona, kde $a(\text{FeO})$ a $a(\text{O})$ jsou aktivní koeficienty daných prvků a sloučenin ve strusce [2]:

$$L_o = \frac{a(\text{FeO})}{a(\text{O})} = \frac{a(\text{FeO})_{\text{max}}}{a(\text{O})_{\text{max}}} \quad (2.22)$$

Vyvážená aktivita kyslíku závisí na aktivitě FeO ve strusce. V ocelářské praxi lze množství oxidu železa snižovat nahrazováním redukčních látek (uhlíkem, křemíkem a hliníkem). Koks je nejlevnější dezoxidační přísada. S jeho použitím, ale probíhá i nauhličování. Pokud použijeme jako přísadu ferosilicium, musíme počítat se zvýšeným obsahem křemíku. Pro tento typ reakce je důležitá dostatečně dlouhá doba a malá oxidační atmosféra v peci. V současnosti má extrakční difúze význam v udržování nízké aktivity FeO ve strusce a v kovu. [2]

1.5.3 Dezoxidace syntetickými struskami

Jako syntetické strusky se používají směsi prachového vápna s tavidly (kazivec, oxid hlinitý a uhličitan sodný). Jejich význam je hlavně při odsíření v pánvi. Celý proces probíhá následovně: nejdříve je ocel dezoxidována hliníkem, potom se přidávají syntetické strusky, které jsou dmýchány tryskou ke dnu pánve. Nakonec tekutá struska, která je rozptýlená v oceli, reaguje s produkty dezoxidace hliníkem. Lze to popsat rovnicí [2]:



Snižuje-li se aktivita oxidu hlinitého, roste dezoxidační schopnost hliníku. Oceli, které vzniknou tímto způsobem, mají velmi dobré mechanické a současně technologické vlastnosti a vyznačují se velmi dobrou čistotou.

1.5.4 Dezoxidace ve vakuu

Chceme-li snižovat aktivitu kyslíku v oceli, potom musíme snižovat parciální tlak oxidu uhelnatého. Za velmi vysokých teplot je uhlík ve vakuu velmi silným dezoxidovadlem a má schopnost redukce i velmi stabilních oxidů jako MgO (oxidu hořečnatého) a CaO (oxidu vápenatého). Nevýhodou jsou velmi drahá zařízení pro tento typ dezoxidace, která by nebyla pro mnoho firem rentabilní. Mezi výhody patří velmi vysoká čistota oceli. Výsledkem tohoto procesu je plynný oxid uhelnatý, který se vylučuje z lázně ve formě bublin, proto nedochází ke znehodnocování lázně oxidickými vměstky. Další výhodou je i menší náchylnost k vzniku bublin a bodlin v odlitcích. [2]

1.6 Reakce mezi žáruvzdorným materiálem a roztavenými kovy

Ocel reaguje po celou dobu procesu se žáruvzdorným keramickým materiálem. Roztavení strusky a různé produkty dezoxidace jsou příčinou koroze keramických materiálů. Tekutý kov mechanickým způsobem vymílá částice ze žáruvzdorného materiálu – tento proces se označuje jako eroze a následkem jsou exogenní vměstky v tekuté oceli. Na korozi má vliv smáčitelnost roztavenou ocelí nebo struskou. Čím je vyšší stupeň dezoxidace oceli, tím je vyšší smáčitelnost keramických materiálů ocelí. Dochází k průniku roztaveného železa či strusky do trhlin keramického materiálu.

2 ZAŘÍZENÍ PRO PRIMÁRNÍ A SEKUNDÁRNÍ METALURGIÍ OCELI

Oceli je možné vyrábět v kyslíkových konvertrech, elektrických obloukových pecích či elektrických indukčních pecích. Pro zvýšení jakosti vyráběných ocelí se provádí její rafinace pomocí sekundární metalurgie.

2.1 Primární tavící agregáty

V primárních metalurgických zařízeních se zpracovává tuhá nebo tekutá vsázka. Dále se ocel vyrábí v kyslíkových konvertorech, elektrických obloukových pecích ze surového železa či ocelového odpadu.

2.1.1 Kyslíkový konvertor BOF

Kyslíkový konvertor se řadí mezi nejběžnější typy zařízení pro výrobu oceli. V kyslíkovém konvertoru se zpracovává tekuté surové železo a šrot.

Kyslíkový konvertor se skládá z: nádoby opatřené keramickou vyzdívkou s odpichovým otvorem a komponenty spodního míchání, naklápečí a kontrolní jednotky, systému vodního chlazení, odvodu spalin a čistícího systému, kyslíkové trysky s manipulátorem [12]. Velmi důležitým aspektem je také tvar nádoby. Tvar nádoby ovlivňuje vnitřní hutní proces, hlavně za podmínek, kdy se do ocelové lázně přidává kyslík pouze horní kyslíkovou tryskou. Vodním chlazením je snižována teplota pláště pece a mechanických částí, které jsou silně tepelně exponované. K efektivnímu chlazení je využíváno například horizontálně či vertikálně orientovaných kanálků. Rychlost proudění vody musí být spočítána tak, aby teplota vody v kanálech nedosáhla bodu varu a svým průtokem dostatečně zařízení ochlazovala. [12]

Výroba oceli v kyslíkovém konvertoru

Velmi zjednodušeně to funguje tak, že do tekutého surového železa se přidává technicky čistý kyslík, dochází ke snížení obsahu uhlíku a dalších prvků, přičemž se zvyšuje teplota taveniny. Při tomto procesu se snažíme snížit obsah uhlíku ze 4 % na méně než 1%, dochází také ke snížení a kontrolování obsahu síry a fosforu a zvýšení teploty roztaveného kovu na 1635 °C. Každých cca 45 minut se produkuje 250 tun oceli. Výroba oceli v kyslíkovém konvertoru je důležitá, protože dochází ke spalování nečistot, které se nacházejí ve vsázce. Pochod má následující části: přepravu a skladování roztaveného kovu, odsířování, oduhličování a oxidace nečistot, různé úpravy (sekundární metalurgie) a odlévání.[17]

Obrázek 2.1 představuje schéma výroby oceli v kyslíkovém konvertoru.[18] Z důvodu přehlednosti jsou tyto fáze přeloženy:

Charging scrap – sázení šrotu

Scrap box – sázeční koš

Charging hot metal – nalévání roztaveného surového železa

Hot metal ladle – pánev s taveninou surového železa

Main blow – dmýchání kyslíku vodou chlazenou tryskou

Oxygen lance (water cooled) – kyslíková tryska (vodou chlazená)

Sampling – odběr vzorků

Heat shield – tepelný štít

Tapping – odpich oceli a legování

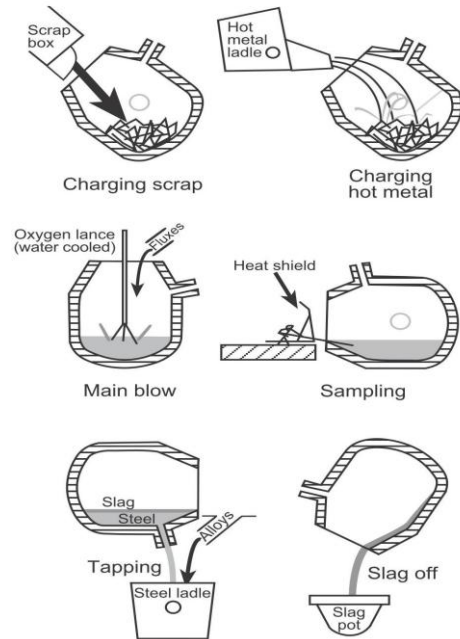
Slag – struska

Steel – ocel

Alloys – legující slitiny

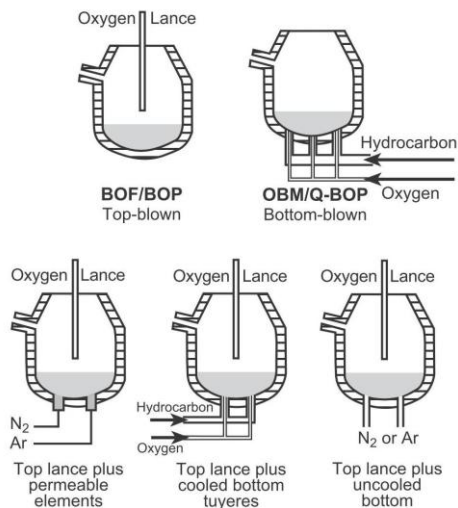
Steel ladle – ocelářská pánev

Slag off - vylití strusky, Slag pot – strusková nádoba



Obr. 2.1 Schéma výroby v kyslíkovém konvertoru

V současnosti existují tři metody dmýchání kyslíku do tekuté lázně (obrázek 2.2). [8] Pro efektivnější přehlednost jsou názvy a procesy přeloženy:



Obr. 2.2 Tři typy zavedení kyslíku do lázně

Oxygen lance - kyslíková tryska,

Top-blown - proces dmýchání horem,

Bottom-blown - dmýchání spodem.

Hydrocarbon - uhlovodík (CH_4),

Oxygen - kyslík.

Top lance plus permeable elements – tryska horem a prodyšné prvky ve vyzdívce,

Top lance plus cooled bottom tuyeres – tryska horem a chlazené spodní trysky,

Top lance plus uncooled bottom – tryska horem a chlazené spodní trysky.

Každý typ má své výhody a nevýhody. Nejpoužívanějším typem je kyslíkový konvertor BOF. Kyslík se přivádí vodou chlazenou tryskou. Konec trysky je tvořen třemi až pěti speciálními tryskami, některými se přihání jako chladící médium plynné uhlovodíky. [17] Teplota taveniny se zvyšuje díky exotermickým reakcím, které probíhají mezi vsázkou a kyslíkem. Abychom dosáhli požadovaných vlastností oceli, přidávají se různé přísady.

Provádí-li se zavážení, nebo odpich, musí být konvertor nakloněn. Při dmýchání musí být konvertor naopak ve svislé poloze.

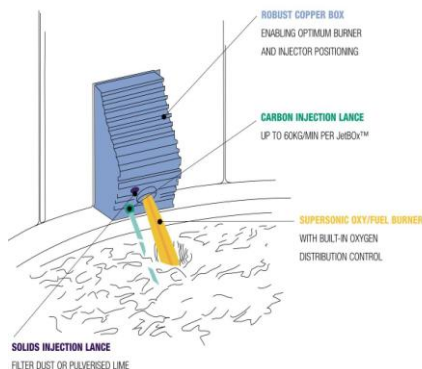
U dalších typů konvertorů jsou různé odlišnosti proti BOF např.: ve dně bývá zavedeno jeden nebo více dmyšných elementů pro kyslík, dusík, vodní páru, argon nebo uhlovodíky. Tyto elementy slouží k promíchávání taveniny a intenzifikaci celého procesu. Celkové množství spotřebovaného kyslíku je závislé na složení roztaveného železa. Odebírání vzorků se provádí, aniž by bylo přerušeno dmýchání kyslíku. Dosáhneme-li požadovaných vlastností roztavené oceli, ukončí se dmýchání a surová ocel se vypustí z konvertoru do pánve. [17] Pokud je nutné lázeň ochladit, přidává se šrot (10 % až 20 % vsázky), železná ruda či jiné přísady. Protože během pochodu vzniká oxid uhelnatý a je ho velké množství, používá se rekuperace konvertorového plynu (využívá se jako zdroj energie). Po dokončení procesu v kyslíkovém konvertoru následuje sekundární metalurgie a zpracování dle technologií dále uvedených v textu.[17]

2.1.2 Elektrická oblouková pec

Současné EOP jsou schopné konkurovat při výrobě oceli i kyslíkovým konvertorům. První elektrickou obloukovou pec vynalezl Sir William Siemens v roce 1878 a poprvé byla instalovaná ve Spojených Státech v roce 1906 v Holcomb Steel Company. Za posledních 20 let se udál velký technický pokrok v EOP. Souvisí to se zvýšenou hodnotou elektrického příkonu a alternativních forem vstupní energie (kyslík, oxy-hořáky) do pece. [4]

V dnešní době se EOP používá při výrobě surové oceli. Požadavky na moderní EOP jsou takové, aby se roztavení, oduhličení a odfosfoření vsázky událo ve velmi krátké době.

Vzhledem k technickému pokroku se používá ve světě mnoho typů EOP. Tyto pece se odlišují jednak pecními nádobami, ale také zavážením pece vsázkou, metodami odpichu, zvýšenou účinností chemické energie a pecních transformátorů. Nejvíce používanými jsou třífázové obloukové pece. Elektrický oblouk hoří mezi třemi grafitovými elektrodami a vsázkou. Teplota oblouků je 3000 °C až 4000 °C. Pec je obvykle připojena na síť 22 kV. Pecní transformátor přeměňuje elektrickou energii na 100 až 220V a je chlazený olejem. Příkon EOP pro hmotnost vsázky větší než 100 tun je 150 až 250 kW.t⁻¹[2, 19] Grafitové elektrody jsou vyrobeny z velmi kvalitního kalcinovaného petrolkoku. O průměru elektrod rozhoduje maximální hodnota proudu a jakost grafitu. Pro malé EOP (do 15tun vsázky) se používá průměr 250mm až 300mm. Udržuje se konstantní příkon a elektrody se řídí regulací. [2] Mezi druhy pecních nádob patří hruškovitý tvar s půdním odpichem (EBT) či kruhový tvar s půdním odpichem (RBT). [7]



Obr. 2.3 Umístění hořáků

Na tavení vsázky se v současnosti používají i kyslíko-palivové hořáky a kyslíkové trysky. Kyslíko-palivové hořáky pokrývají studená místa pece, a tím urychlují proces tavení za snížené spotřeby elektrické energie. PTI JetBox je nejmodernějším prvkem v integrovaných systémech chemické energie. Představuje vstříkovací systém s kyslíko-palivovými hořáky, kontrolní systém s metodou pění strusky. Účinnost hořáků je omezena umístěním trysek pro kyslík a uhlík uvnitř pece. Hořáky

musí být umístěny v úhlu 45° a blíže k povrchu lázně (obr. 2.3). [9]

Tavení vsázky musí probíhat v co nejkratším čase a za malé spotřeby energie.

Jako vsázka se používá ocelový odpad, vratný materiál, surové železo a další. Během tavení se spotřebuje 70 % až 80 % celkové energie. V peci se vytváří napěněná struska, která zakryje oblouky a tím se zvýší efektivnost přenosu tepla. Tavení probíhá tak, že se elektrická energie přenáší do vsázky pomocí uhlíkových elektrod. Jsou-li dostatečně hluboko, můžeme nastavit nejvyšší napětí na sekundární straně a tím dojde k vytvoření největší délky oblouku. Oblouk musí být zakrytý vsázkou, potom nehrozí poškození stěn a víka pece. [2]

Dalším obdobím v EOP peci je oxidační období. Během něho dojde k oduhličení a odfosfoření lázně, snižuje se obsah hliníku, křemíku, manganu a v oblasti hoření el. oblouku se odpařuje síra. Dosáhneme-li vysoké aktivity kyslíku, dochází k oxidaci fosforu a uhlíku, současně musí být ale velmi nízký obsah křemíku. Reakce křemíku probíhá při tavení v soustavě Fe-O-Si:

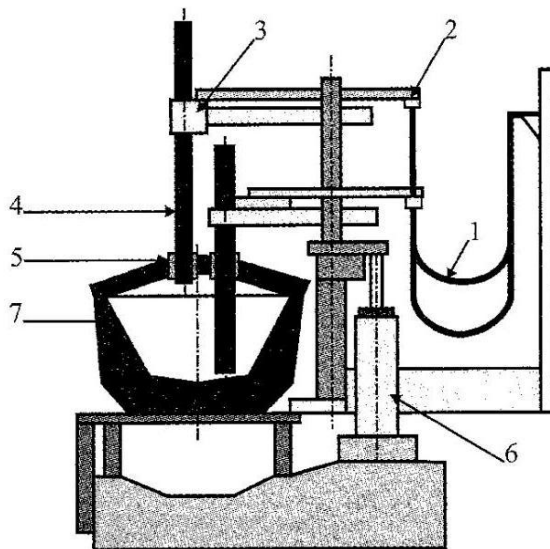


Dále se díky uhlíkovému varu snižuje obsah vodíku, dusíku a nekovových vměstků.

Bezstruskový odpich do rafinační pánve se provádí po kontrole chemického složení a teploty, které jsou ve shodě s výrobním předpisem. Současně s odpichem probíhá dezoxidace hliníkem a ocel může být předlegována. Po skončení odpichu se otvor kontroluje a čistí, odpichový otvor se poté zasype zásypovým materiálem. Po skončení oprav se může vložit další vsázka. [7]

V EOP lze používat dva typy vyzdívek – zásadité a kyselé. Zásadité pece jsou vyzděny tepelně izolovaným zdívem – tvárnici na bázi magnezitu (MgO). Vzhledem k tomu, že MgO má malou odolnost vůči střídáním teplot, vyzdívá se ještě chrommagnesitem.

Kyselé obloukové pece mají jako izolační vrstvu šamotové cihly. Vyzdívkou pece jsou dinasové tvárnice. Oproti zásaditým pecím mají o 20% nižší náklady, protože jsou nižší náklady na žáruvzdorný materiál, nízká spotřeba elektrické energie, nižší spotřeba grafitových elektrod, nižší náklady na struskotvorné přísady, nižší náklady na odvoz a skladování strusky.



Obr. 2.4 Schéma elektrické obloukové pece

Ocel má nižší obsah vodíku a i menší počet vad. Nevýhodou je zpracování vsázky o vyhovujícím obsahu fosforu a síry. V zásaditých i kyselých pecích se mohou vyrábět nelegované a nízkolegované oceli, nebo vysokolegované chromové a manganové. [2]

Schéma elektrické obloukové pece (obr. 2.4). Má tyto části: 1) měděná lana (elektrické připojení), 2) ramena držáků elektrod, 3) vlastní držák elektrod, 4) grafitové elektrody, 5) chladiče elektrod, 6) sloupce držáků elektrod, 7) pecní nádoba. [2]



Obr. 2.5 EOP 180 tun fy VAI [19]

2.1.3 Elektrická indukční pec

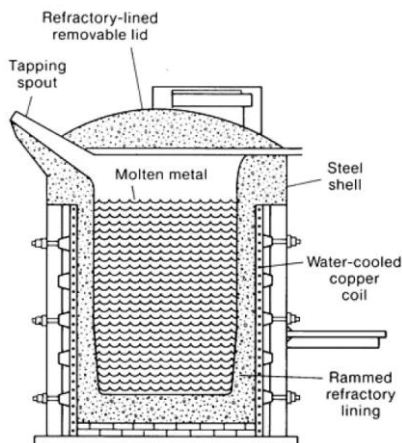
Jejich výhodou je ekonomičnost výroby. Indukční pece rozdělujeme z konstrukčního hlediska na kanálkové a kelímkové. Kelímkové se dále dělí dle použitého kmitočtu: se síťovou frekvencí, středofrekvenční a vysokofrekvenční.

Kanálkové indukční elektrické pece se používají především jako pece udržovací. Většinou jsou napájeny proudem o síťové frekvenci. Tyto pece se nedají používat jako tavicí, protože princip ohřevu kovu a omezený měrný elektrický výkon to neumožňuje. Nepoužívají se ve slévárnách oceli.

Jako pece laboratorní se používají pece vysokofrekvenční. Vsázka má hmotnost od několika gramů po několik set gramů. Taví se v nich technické kovy.

Středofrekvenční pece mají vsázku v desítkách kg až do 45 tun. Tento typ pecí funguje na principu elektrických vířivých proudů v tavenině. Nádoba musí být nevodivá.

Pece fungující se síťovou frekvencí se užívají na ohřev tekuté litiny roztavené v jiném zařízení. Vsázka může mít hmotnost 1 až 80 tun. Jejich použití je velmi řídké. Tyto pece byly vyřazeny a nahrazeny středofrekvenčními se statickými měniči. [13]



Obr. 2.6 Elektrická indukční pec

Výhodou je jejich levná instalace. Systém funguje tak, že měděná cívka obklopuje prostor pece. Kov se taví pomocí tepla, které vytváří proud protékající indukční cívkou (obr. 2.6).[4]

Argon a dusík vytváří ochrannou atmosféru roztaveného kovu. To má za následek snížení oxidace a vznik menšího množství vměstků i zmetků, zlepšuje se výtěžnost a produktivita. [14]

2.2 Sekundární metalurgie

Sekundární metalurgie je soubor procesů, které probíhají mimo místo tavení (elektrická oblouková či indukční pec). Jde především o pochody redukce a dohotovení. Procesy sekundární metalurgie se dělí podle zařízení, kde probíhají: na výrobu v pánvi nebo v konvertoru. Další se řídí tím, jestli zařízení funguje za sníženého nebo atmosférického tlaku. Jedním z posledních rozdělení je přihřev upravovaného kovu, zdali to proces umožňuje či ne. Chemické exotermické reakce se podílejí společně s elektrickou energií na ohřívání oceli

v pánvi či konvertoru. Chemické teplo vzniká oxidací hliníku, křemíku a uhlíku, elektrické teplo vzniká elektrickým obloukem. V dnešní době se jednotlivé pochody kombinují (viz tabulka 2).

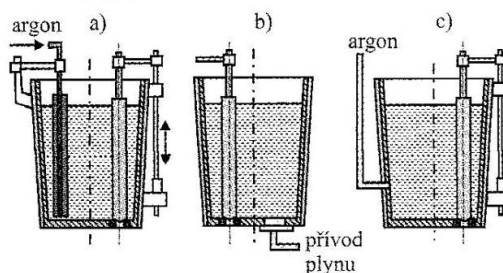
Tab. 2 – Přehled sekundárních pochodů [2]

Postup sekundární metalurgie	Popis	Označení	Přínos
Dmýchání inertních plynů	Dmýchání argonu (N ₂) případně dmýchání pod aktivní struskou	AP	teplotní a chemická homogenizace, částečná rafinace oceli, odsíření
Přidávání přísad (injektáž) do tekuté oceli	Dmýchání prachových přísad (CaO, Ca apod.)	SL, TN, IP	snížení O a S, modifikace vměstků a zvýšení mikročistoty, částečně legování
	Zavádění speciálních plněných profilů	SCAT	
Ohřev oceli pod aktivní struskou	Kov je ohříván a promícháván inertním plynem s aktivní struskou	LF	teplotní a chemická homogenizace, snížení obsahu S, modifikace vměstků, legování
Vakuové zpracování oceli	V komoře	RH, DH	rychlé oduhličení, snížení obsahu vodíku
	V proudu (během lití a během odpichu)		snížení obsahu vodíku případně dusíku, omezení sekundární oxidace
	S přihřevem pod aktivní struskou	ASEA-SKF, VAD	hluboké odsíření, snížení obsahu vměstků a jejich modifikace, teplotní a chemická homogenizace, legování
Oxidační vakuování	V pánvi	VOD	hluboké oduhličení (použití u Cr oceli), snížení obsahu H, N hluboké odsíření, legování
Oxidace směsi Ar-O	V konvertoru	AOD	
Oxidace směsi H ₂ O-O	V konvertoru	CLU	

2.2.1 Rafinace kovu inertními plyny (AP)

Rafinace kovu inertními plyny byla zavedena do provozu v roce 1970. Je jedním z nejjednodušších procesů sekundární metalurgie. Jako inertní plyn se používá argon, dá se ale také použít oxid uhličitý či dusík. Tento proces má nízké investiční náklady a vysokou návratnost. Tímto postupem získáme homogenizaci oceli (teplotní i koncentrační). Dmýchání

inertního plynu probíhá přes keramickou tvárnici (obr. 2.7). Inertní plyn se dmýchá přes a) falešnou zátkovou tyč; b) pórovitá oplášťovaná tvárnice na dnu pánve; c) prodyšná tvárnice ve stěně nebo dně pánve. [2]



Obr. 2.7 Keramické tvárnice [2]

Pro míchání a homogenizaci se používá energie vznikající v plynných bublinách. To vyjadřuje vztah [6] :

$$\varepsilon = 14,23 \left(\frac{V \cdot T}{M} \right) \cdot \log \left(\frac{1 + H}{1,48 P_o} \right) \quad (3.3)$$

kde ε je energie míchání, V - intenzita dmýchání plynu, T - teplota taveniny, M - hmotnost taveniny, H - hloubka injektáže, P_o - tlak na povrchu taveniny.

V lázni jsou bubliny argonu, v nichž je nulový parciální tlak vodíku a dusíku. Vysoká účinnost odplynění je závislá na malé velikosti bublin nacházející se v objemu lázně. Z toho vyplývá, že dmýchání argonu lze snižovat obsah vodíku a dusíku v tavenině, lze také homogenizovat chemické složení, nebo odsířit taveninu pomocí syntetických strusek. Doba dmýchání pro vsázku o hmotnosti 7 tun bývá 3 až 5 minut. Nekovové vměstky jsou pohlcovány struskou. [6]

Mezi další výhody dmýchání inertního plynu patří řízené ochlazování. Řízené ochlazování je důležité u vysokolegovaných ocelí. Existuje řada variant dmýchání argonu. Jednou z nich je Jet Degassing. Tento způsob funguje u elektrických indukčních pecí. Pracuje tak, že se lázeň intenzivně promíchává indukčním způsobem či dmýcháním interního plynu spodem. Sníží se tak teplota a čistota taveniny, ale vzroste spotřeba argonu. [6]

V současnosti se používají AOD konvertory a Siemens VAI – Fuchs EAF, nebo pánvové pece. AOD technologie šetří náklady argonu, je snadno ovladatelný. [15]

2.2.2 Injektáž prachových přísad tryskou (SL, TN, IP)

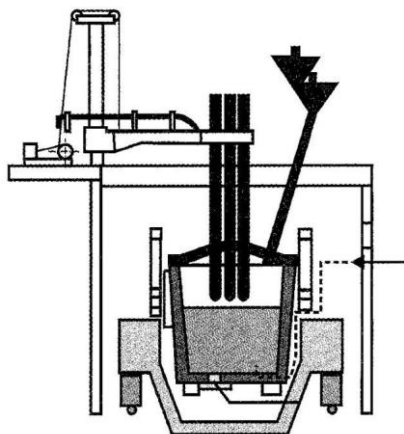
V sekundární metalurgii máme tři metody, které používají injektáž prachových přísad. Jsou to SL (Scandinavian Lancers), TN (Thüssen Niedrhein) a IP (Injection Process). V pánvi syntetické strusky se do oceli přimíchávají mleté feroslitiny. Součástí feroslitin je vápník, nauhličovadla a běžné feroslitiny.[2]

Podstatou **SL procesu** je odsiřování oceli, úprava vměstků prachovými přísadami, které se do oceli přimíchávají tryskou ponořenou na dno pánve. Pokud má tryska keramickou zátku, opírá se o dno pánve. Nejčastěji se dmýchají přísady obsahující vápník. Dmýchání probíhá tryskou pod úhlem 120° ve vzdálenosti 30cm ode dna pánve. Odsiřování oceli se provádí prachovým vápnem ve složení CaSi, CaC₂ nebo hliníkem. Při tomto procesu se spotřebovává argon. Jeho spotřeba je 0,6 až 1,2m³.min⁻¹, spotřeba vápníku bývá 8 až 15kg.t⁻¹, z toho je 30 až 50% využito pro injektáž a zbytek je ve strusce. Účinnost odsiření je 80 až 90%. [6]

Proces funguje tak, že směs vápníku klesne ke dnu pánve a zvýšený metastatický tlak zvýší teplotu varu. Z feroslitin se začne vypařovat vápník a vznikají bubliny Ca. Bublina reaguje se sírou. Vysokého stupně odsiření se dosáhne tím, že se sníží aktivita kyslíku. V pánvích opatřených zásaditou vyzdívkou se dosahuje vyššího stupně odsiření než v šamotem vyzděných pánvích. Dmýcháme-li syntetickou strusku, tak obsah síry klesne pod 0,003%. Krycí struska se nachází na hladině v pánvi. Není-li obsažena krycí struska, dochází k oxidaci železa vzdušným kyslíkem, zvýší se aktivita oxidu železnatého a zhorší se odsiření. [2]

Proces TN je založen na principu dmýchání syntetické strusky CaO a tavidla. [2] Pochod TN záleží na dezoxidaci a odsiření oceli foukáním prachové směsi do tekutého kovu s pomocí argonu. Intenzita dmýchání je 1 až 1,5m³.min⁻¹. Mimo směsi vápníku se u tohoto procesu používají i sloučeniny hořčíku s vápnem a kazivcem, či vápno s oxidem hliníovým. Účinnost odsiření je kolem 90% a obsah síry je pod 0,002%hm. Během dmýchání sloučeniny CaSi se mění tvar vměstků v oceli. Snadněji vyplouvají, a tím se zvyšuje čistota oceli, tekutost oceli, což se využívá při plynulém odlévání nebo odlévání při nízkých teplotách.

IP proces pracuje také se syntetickou struskou. Dochází k nárůstu plynů, především vodíku. Zvýší se odpichová teplota kvůli dusíku a vodíku. Během odsiřování poklesne teplota kovu v závislosti na jeho hmotnosti (u hmotnosti 40 tun je to více než 60°C), u malé tavby (7 tun) klesne teplota o 100°C. [2]



Obr. 2.8 Pánvová pec [2]

2.2.3 Pánvová pec (LF)

Je jedním z nejpoužívanějších zařízení sekundární metalurgie. V ocelárně Ohmori Works v roce 1971 byla instalována a spuštěna první pánvová pec.[4] Důvodem bylo zvýšení produktivity elektrické obloukové pece. Nejběžněji jsou používané pánvové pece s přihřevem kovu elektrickým obloukem (obr. 2.8).

Běžně se dají pánvové pece udělat z elektrických obloukových pecí. Pecní transformátory musí mít seřizený výkon, aby docházelo ke zvyšování teploty o $5^{\circ}\text{C}/\text{minutu}$.

Po celou dobu rafinace je tavenina promíchávána inertním plynem (argon či dusík). Pánev v pánvové peci musí být osazena šoupátkovým uzávěrem. Před odpichem se zasype chromovitým pískem.[2]

Pánvová pec se používá k přesunu odsíření (redukční fáze) a dohotovení z EOP do pánve. LF jsou vyžděny dolomitickými nebo magnezitovými stavivými, někdy lité žárobetonem. Pánev slouží k částečné dezoxidaci kovu a vytvoření silně zásadité struky. Toto zpracování trvá přibližně 30 minut a odsíření se dostane pod hodnotu síry 0,003% S. Velmi přesné je i dolegování. [2]

Pánvová pec se skládá ze tří částí: z lící pánve (+ dmýchání inertního plynu), zařízení pro obloukový ohřev a vodou chlazené víko. Během ohřevu jsou elektrody ponořeny ve struse, snižuje se tak poškození vyzdívky pánve. Použitím zásadité syntetické struky dochází za redukční atmosféry ke zvýšení čistoty oceli. Provádí se odsíření, dezoxidace, obloukový ohřev, legování, teplotní a chemická homogenizace, zvýšení čistoty vměstků. [7]

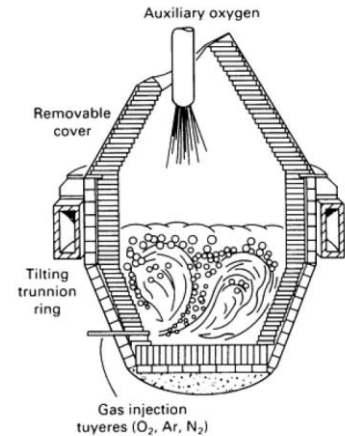
Plazmová pánvová pec se používá kvůli nízkým ekonomickým nákladům. Pracuje stejně jako obyčejná, ale jsou zde dva hlavní rozdíly – elektrody nenauhličují lázeň a v peci se vytváří aktivní inertní atmosféra. [16]

2.2.4 Pochod AOD

Pochod AOD pracuje ve spolupráci s EOP nebo kyslíkovým konvertorem. Cílem AOD procesu je oduhličování a odsířování oceli s vysokým obsahem chromu a uhlíku. Vše probíhá za sníženého parciálního tlaku oxidu uhelnatého. [3]

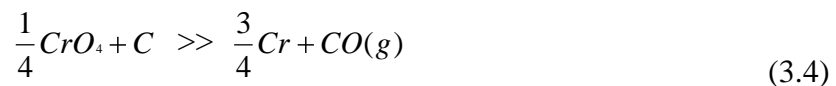
Původ tohoto procesu byl v experimentech, které prováděl Kravsky. První úspěchy v převodu tepla byly v roce 1967 a také byly patentovány. [5].

V prvopočátcích měl sloužit ke snížení materiálových a provozních nákladů, ale také ke zvýšení výroby nerezové oceli a čistoty kovů. Zdrojem roztaveného kovu je EOP, kyslíkový konvertor nebo indukční pec. V AOD procesu jsou kyslík, argon a dusík dmýchány do lázně s roztaveným kovem přes boční stranu konvertoru (obr. 2.9).



Obr. 2.9 Pochod AOD [4]

Celková reakce oduhličení [4]:



Nádoba má žáruvzdorný ocelový plášť. Jako žáruvzdorný materiál je použit magnezit či chrommagnezit. Řídicí systém přesně sleduje průtok a množství plynu v lázni. Většina zařízení je ovládána počítačem. [4]

AOD proces má nevýhodu ve vysokém opotřebení vyzdívky. V Japonsku se používá AOD konvertor s horní dmýchací tryskou (AOD – L). Chceme-li vyrobit speciální jakostní ocel (vysoký obsah chromu a nízký obsah uhlíku a dusíku), musíme konvertor zkombinovat s vakuovým zařízením (VOD, RH-O, RH-OB, KTB). Dalším typem je konvertor CLU, který má trysku na spodní straně. [6]

Tavba v AOD konvertoru má dvě období (oxidační a redukční). V oxidačním období probíhá oduhličení, které trvá 30 až 40 minut, zdrojem tepla je oxidace křemíku a uhlíku. Snižuje se obsah uhlíku a kyslíku, zvyšuje se obsah argonu. Poslední fází je promíchávání lázně argonem, kdy dochází k redukci oxidů chromu v oceli. Ocel má tímto způsobem nižší obsah vodíku, kyslíku, síry a vysokou čistotu oceli než v EOP. [2]

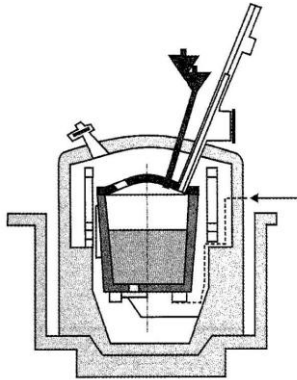
AOD procesem se dá snížit obsah uhlíku z obsahu 1,5hmot.% na 0,02 až 0,03hmot.%. Tento proces je vhodný pro výrobu korozivzdorných ocelí. [3]



Obr. 2.10 AOD konvertor 180 tun

V současnosti se používají AOD konvertory kolem 180tun (obr. 2.10).[15] Doba cyklu je kratší než 1 hodina. Používají se levnější

feroslitiny (vysoký obsah uhlíku). Konvertory jsou snadno ovladatelné a výkonné. Firma Siemens VAI zdokonalila zařízení na čištění zplodin, takže splňuje nejvyšší požadavky na ochranu životního prostředí. [15]



Obr. 2.11 Pochod VD

2.2.5 Pochod VD

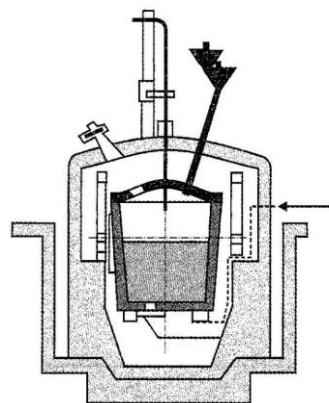
Tento proces patří k nejstarším v sekundární metalurgii. Kov se zaváže do vakuového prostoru, který se nazývá keson (obr. 2.11).[2] Keson se uzavře hermeticky utěsněným víkem, pod kterým bývá zavěšen tepelný štít a omezí se průtok argonu, poté dojde ke snížení tlaku. Tlak na hodnotu 2 až 4 kPa po dobu 10 až 15 minut. Snížením tlaku dochází také ke zvýšené aktivitě uhlíku ke kyslíku. Za uvedených podmínek dochází k hluboké dezoxidaci kovu uhlíkem a snižuje se obsah vodíku a dusíku. Pochod VD se často kombinuje s dalšími pochody, jako jsou například LF, IP či AP. Při vyšších teplotách je i vyšší oxidická čistota oceli. Po procesu dezoxidace se může ocel ještě dolegovat. [2]

Vakuový keson je opatřen pomocnými zařízeními, kterými se přidávají struskotvorné a legující přísady. Provádí se také měření teploty a odběr vzorků bez přerušování vakua. [4]

Proces VD je používán pro hluboké odsíření. Obsah síry dosahuje hodnoty až 0,001%. Nevýhodou je chybějící zdroj tepla, proto se kov musí předehřívat. [2]

2.2.6 Pochod VOD

Během procesu probíhá oduhličení roztavené oceli kyslíkem v pánvi, která se nachází ve vakuovém kesonu. Tento pochod je velmi podobný procesu VD. VOD je doplněn o trysku



Obr. 2.12 Pochod VOD [2]

na dmýchání kyslíku na hladinu kovu (obr. 2.12). Pochod VOD se používá společně s elektrickou obloukovou pecí.[2] EOP plní funkci tavicího zařízení vsázky s účelem snížení množství fosforu pod 0,02 hmot. % a uhlíku na hodnotu 0,5 hmot. %. Nedojde-li ke snížení obsahu síry v EOP, odsiřuje se i při odpichu v pánvi.[3]

Během pochodu VOD se zvyšuje obsah rozpuštěného kyslíku v tavenině pomocí kyslíkové trysky. Hmotnost vsázky se pohybuje v rozmezí od 16,5 do 100 tun. [4] Odpichové teploty se pohybují okolo 1570°C. [2]

Paroproudé vývěvy mohou snížit tlak v kesonu pod 133,3Pa. [7] Snížením tlaku pod 100 Pa a dmýcháním argonu dochází k dalším reakcím kyslíku s uhlíkem kvůli zvýšené aktivitě kyslíku v lázni a strusce. Tato operace trvá 5 -15 minut. Díky této reakci se dostane množství uhlíku pod 0,01%. Po tomto procesu je nutné dále taveninu dezoxidovat přidáním FeSi nebo Al. Přísadou struskotvorných přísad ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$) se zahájí redukční perioda, při které dochází k redukci vytvořených oxidů ze strusky do lázně a na mezifázovém rozhraní probíhá reakce odsíření. Po odběru zkoušky na tavební analýzu se dle jejího výsledku tavenina doleguje a upraví se její teplota. V průběhu celého zpracování VOD dochází ke snížení obsah vodíku a dusíku až o 70%.

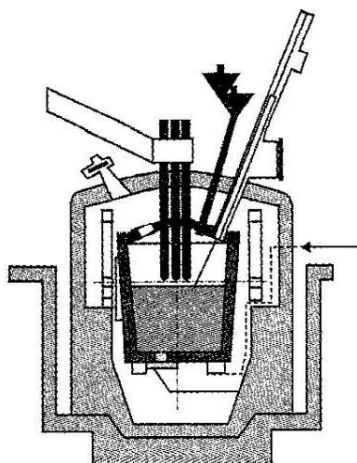
Pánev se vyzdívá magnezitovým či vysocehlinitanovým stavivem, nebo litým žárobetonem.[2]

Kvůli snížení tepelného namáhání víka kesonu je pánev zakryta štítem. Na víku se nacházejí otvory, kudy se přivádí kyslík tryskou. Vrchní část kesonu je chlazená vodou, přivádí se argon a ve středu se nachází elektrický regulační systém vertikálního posuvu kyslíkové trysky. [3] Na zařízení můžeme najít zásobníky s legujícími přísadami, vážicí zařízení, pásový dopravníkový systém a na vakuové klenbě se nachází tlakotěsný zvon. Tlakotěsný zvon se používá k legování oceli ve vakuu. Proces rafinace je možné kontrolovat kamerovým systémem. [7]

VOD pochod se používá pro výrobu vysokolegovaných chromových a chromniklových ocelí s nízkým obsahem uhlíku.[2]

2.2.7 Pochod VAD

Tento proces umožňuje vakuování oceli, ale i ohřívání kovu elektrickým obloukem (obr. 2.13). Ocel má díky procesu VAD vysokou sulfidickou a oxidickou čistotu, dále je možné nastavení přesného chemického složení a dá se tak ovlivnit aktivita kyslíku. Během tohoto



Obr. 2.13 Pochod VAD [2]

procesu je opět použito vakuuum, čímž se snižuje množství vodíku a dusíku. Velmi přesné je i řízení odpichové teploty. Zařízení může ještě obsahovat trysku na injektáž prachových přísad, podavač plněných profilů a kyslíkovou trysku. [2]

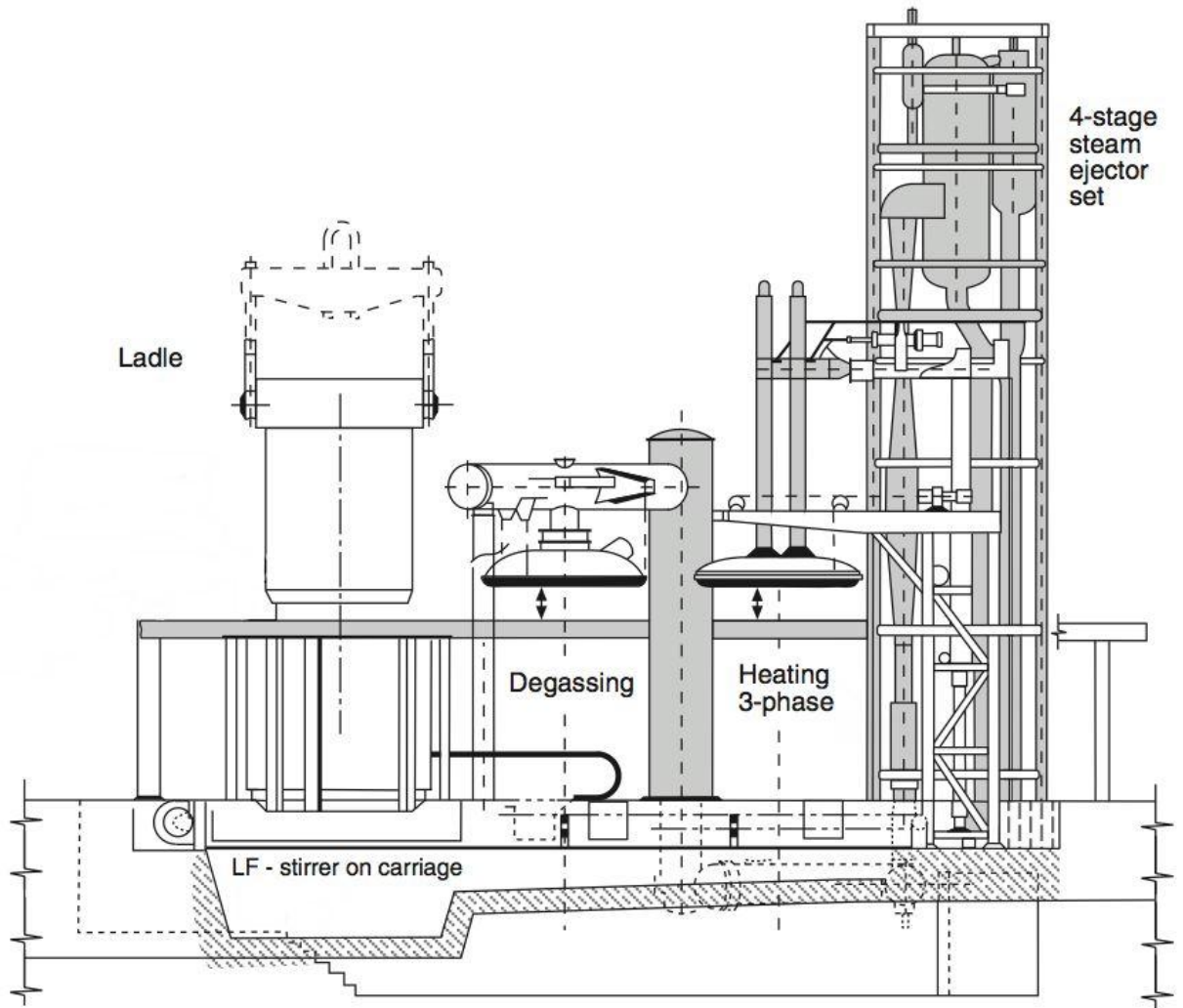
Kepka uvádí, že zařízení je možné použít pro všechny metalurgické reakce, jako jsou vakuové odplynění, obloukový ohřev, míchání oceli argonem, legování, dezoxidace, oduhlíčení a odsíření. Dále literatura [3] uvádí, že všechny

rafinační pochody probíhají na jednom místě – ve vakuové komoře. Míchání roztavené oceli se provádí za použití argonu přes prodyšnou tvárnici ve vyzdívce na dně pánve. Ohřev pomocí elektrického oblouku se uskutečňuje za sníženého tlaku (20 až 53kPa). [3]

Výhodou je, že není potřeba pánev s nákladným pláštěm, to znamená nižší investiční náklady. Víko na pánvi je ovládáno hydraulicky a zevnitř má izolační štít z žáruvzdorného materiálu. Grafitové elektrody se nacházejí nad víkem a jsou uzavřeny ve vakuově těsných trubkách. Mezi vnější a vnitřní trubkou je teleskopické těsnění, díky kterému se pohybují elektrody ve vakuu. Pece pro zpracování taveniny o hmotnosti 60 až 90 tun mají transformátory o příkonu 7,5 až 10 MW a rychlost ohřevu je $2-5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. [3]

2.2.8 Pochod ASEA - SKF

Tento proces byl vyvinut ve Švédsku a je také kombinovaný. Zařízení ASEA-SKF (obr. 2.14) obsahuje vakuový systém, ohřev (elektrickým obloukem) a indukční míchání lázně. ASEA – SKF zajišťuje oduhličení, odsíření, modifikaci vměstků, odplynění, legování a velmi přesné řízení odpichové teploty. [2]



Obr. 2.14 Pochod ASEA-SKF [7]

Mezi často používané uspořádání patří: rafinační pánve s roztaveným kovem, která se pohybuje na přepravním voze s indukčním míchačem mezi dvěma stanovišti. Kepka [3] se zmiňuje, že na prvním stanovišti probíhá ohřev kovu elektrickým obloukem a na druhém stanovišti probíhá vakuové zpracování. Rafinační pánve mají odlišný tvar proti běžným typům. Pánve může mít jiný poměr šířky k výšce, který se pohybuje kolem jedné. Větší výška pánve ASEA je proto, že musí být v pánvi dostatek prostoru pro pohyb oceli. Další odlišností je provedení pláště pánve. Část válového pláště v úhlu 120° je zhotovena z austenitické korozivzdorné (nemagnetické) oceli. To je velmi vhodné pro účinné indukční míchání. Ostatní části jsou vyrobeny z oceli pro tlakové nádoby. Pánve má v horní části přírubu, kde na ni dosedá víko ohřevu a víko vakua, je chlazena vodou. Ve spodní části pánve se nachází šoupátkový uzávěr a porézní tvárnice k dmýchání inertního plynu. Obloukový ohřev probíhá pomocí tří grafitových elektrod, které se spouštějí na rafinační pánve. Na tomto zařízení se dají vyrábět korozivzdorné oceli s obsahem uhlíku $0,025\%$. Rychlost ohřevu je $2-4^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a

příkon $60 - 90 \text{ kW} \cdot \text{t}^{-1}$. [7] Při vakuování oceli se v pánvi nad hladinou taveniny sníží tlak na 67 Pa . Komerové zařízení monitoruje var při vakuování oceli a dle něj se reguluje průběh vakuového zpracování. [3]

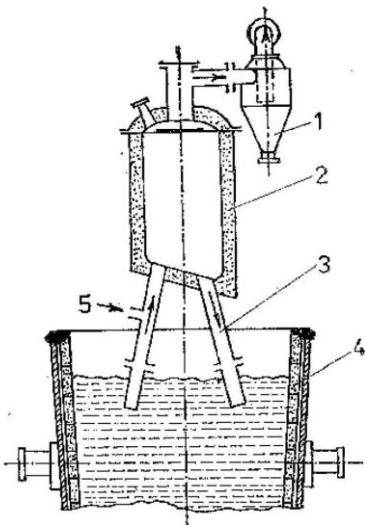
Vysoké mikročistoty lze dosáhnout mícháním oceli indukčním míchačem a argonovacími uzly. Vměstky vyplouvají do strusky, zároveň se snižuje množství vodíku a dusíku. ASEA – SKF může obsahovat i další zařízení jako naklápění pánve k odstranění strusky, počítačově řízené přidávání legujících přísad, automatický odběr tavebních vzorků, měření teploty a aktivity kyslíku. [7]

2.2.9 Vakuové odplynění oběžným způsobem (RH)

První spuštění procesu RH bylo použito v Herchshütte v Hattingenu. [3] RH proces je vakuové odplynění oceli zdvižným způsobem. Funguje tak, že je tavenina průběžně odplyňována ve vakuové ponorné komoře, do níž se ocel dostává skrz sací rouru. Dmýcháním inertního plynu je ocel v neustálém turbulentním pohybu. [6] Inertní plyn se přidává do sacího hrdla a tak vznikne směs kovu a plynu o menší hustotě, poté se směs nasaje do vakuové komory. Plyny se uvolňují z jednotlivých kapek taveniny. Odplyněná ocel vytéká výstupní

trubicí zpět do pánve. Celý proces se může několikrát opakovat. V tomto zařízení lze provádět oduhličení a odplynění nelegovaných a nízkolegovaných ocelí. [2]

Množství nosného plynu je $150 - 200 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Chceme-li snížit obsah vodíku v oceli o $40\% - 50\%$, potom musí obsah pánve projít $2,5x$ až $3x$ vakuovou komorou (obr. 2. 15).[3]



Obr. 2.15 Schéma vakuové komory pro běžné odplyňování
1. cyklónový odlučovač prachu; 2. vakuová komora;
3. výstupní oběžná trubice; 4. lící pánve; 5. přívod argonu

2.2.10 Vakuové odplynění zdvižným způsobem (DH)

DH pochod pracuje tak, že je tekutá ocel nasávána z lící pánve do zvlášť umístěné vakuové komory.[2] Odpichová pánve s roztaveným kovem musí být správně umístěna pod nasávací trubicí vakuové komory.[3] Vzhledem k tomu, že je odlišný tlak mezi vakuovou

komorou a okolní atmosférou, vytvoří se v sacím hrdle sloupec tekuté oceli.[2] Sloupec tekuté oceli je vysoký 150cm.[6] Část oceli se dostane do vakuové komory. Ve vakuové komoře je teplota 1550°C. Tam nastává odplynění. Po odplynění se vakuová komora zvedne (do výše 1400mm), nebo se pánve může snížit, a ocel teče zpět do pánve. Celý proces se opakuje několikrát, většinou třikrát. Doba pochodu je 15-20 minut. Tímto způsobem se dá snížit množství plynů, uhlíku, tekutá ocel se teplotně homogenizuje, dezoxiduje a za podtlaku se dolegovává. [2]

Mezi další zařízení tohoto procesu patří paroproudové vývěvy, chladicí a čistící systém, spojovací potrubí, zdvižný mechanismus, měřicí a regulační přístroje a vakuová komora. Nevýhodou je, že dochází k opotřebení vyzdívky u sací trubice.[3]

Ovšem v posledních letech se DH už moc nepoužívá.

2.2.11 Vakuové odplynění oceli v proudu

Vakuové odplynění oceli v proudu lze použít k odlévání kovářských ingotů, odplynění legovaných ocelí, které se odlévají na menší ingoty nebo na oceli náchylné k vločkovým trhlinám. [3]

Během odplyňování oceli v proudu je kokila či licí pánve umístěna ve vakuovém kesonu. Nad kesonem se nachází mezipánve. Během odlévání se roztavený kov přelévá z mezipánve do kokily ve vakuovém kesonu, kdy proud oceli má tvar komolého kužele, který je složený z velkého počtu různě velkých kapek. Záleží také na ploše vakuovaného kovu, protože čím je větší plocha, tím je lepší a účinnější odplynění. V kokile je účinek odplynění menší, protože rychle zde kov chladne. Nenastává zde sekundární oxidace a naplynění během odlévání probíhá za normálního tlaku.[2] Odplynění má menší účinek než při použití pochodu RH či DH.[2]

2.2.12 Vakuové obloukové pece (VAR)

V sekundární metalurgii se tento způsob používá při odlévání z chemicky aktivních a těžkotavitelných kovů, výrobě ingotů ze superslitin na bázi niklu, kobaltu nebo slitin titanu. Jako u všech obloukových pecí je i zde zdrojem tepla elektrický oblouk s nízkým napětím a vysokým proudem.

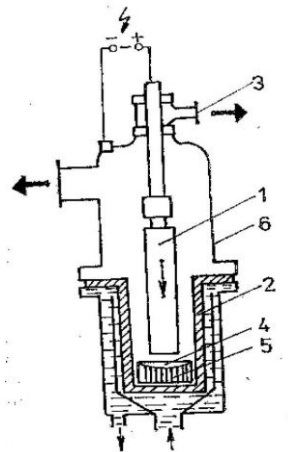
Vakuové obloukové pece mají tavnou elektrodu. Tavná elektroda je vyrobena odlitím na vakuové indukční nebo obloukové peci, válcováním nebo metodou práškové metalurgie. Dále je možnost použít neodtavující se elektrodu grafitovou či wolframovou.

Ve vakuové obloukové peci s tavnou elektrodou se tato elektroda vystředí v krystalizátoru a pec se vakuuje za pomoci vícestupňových vývěv. V první fázi procesu hoří oblouk mezi ztuhlým zbytkem kovu v měděném kelímku, který je chlazený vodou, a elektrodou. Oblouk může hořet mezi elektrodou a základovou deskou. Vytvoří-li se na hladině lázně, pec se rozjede na maximální výkon. [2] Tlak v oblasti oblouku je 133,3 Pa až 13,3 Pa. Teplota roztavené lázně je o 200 °C až 300 °C vyšší než kovu, to je přibližně 1750 °C. V obloukové plazmě jsou teploty okolo 5000 °C. [3] Přibývá taveniny v kelímku a odtavuje se elektroda. Odtaví-li se celá elektroda, odlévá se tavenina z kelímku do kokily nebo do slévárenské formy (obr. 2.16). [2, 3]

Mezi další varianty patří pec, kde se elektroda odtavuje přímo v měděném, vodou chlazeném krystalizátoru. Elektroda se odtavuje a roste výška ingotu, tím se elektroda zvedá. [2]

Výhodou je, že lze tavit všechny kovy. Vznikají plné ingoty bez segregací. Kov nepřichází do styku se žáruvzdorným materiálem.

Nevýhodou je, že elektrody musí být legované. Velikost proudu nesmí klesnout pod určitou mez, jinak oblouk zhasne. Velikost proudu je zvolena na průměr ingotu a určuje rychlost tavby. Není možné proces zastavit nebo přerušit, protože pak by vznikl v ingotu studený spoj (vada). Další nevýhodou je mechanicky pevná a elektricky vodivá tavná elektroda, tzn. během procesu nelze upravovat složení slitiny. [3]



Obr. 2.16 Vakuová oblouková pec
1.odtavná elektroda; 2.krystalizátor; 3.potrubí k vývěvám;
4.kovová vývěva; 5.vyráběný ingot; 6.vakuově těsný plášť

2.2.13 Elektrostruskové přetavování a odlévání (ESP)

Podstatou tohoto procesu je přetavování ocelové nebo slitinové elektrody v měděném, vodou chlazeném krystalizátoru. Struska musí být elektricky vodivá a probíhající proud ji

ohřívá. Proud protéká mezi elektrodou a základní kovovou deskou. Struska se zahřeje na teplotu 1700 °C až 2000 °C. Ve struskové lázni vznikají kapky kovu, které potom v krystalizátoru tuhnou a vytvoří ingot či odlitek. Posuvný mechanismus zajišťuje elektrodu, která je pořád ponořená ve struskové lázni. Ingot se stane druhou elektrodou a struska nahrazuje vodivé prostředí (obr. 2.17). [2]

Během procesu ve strusce se kov odsiřuje, vyplouvají vměstky a odplyňuje se kov.[2]

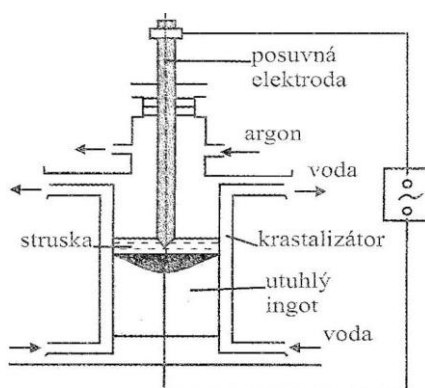
Fyzikálně chemické pochody jsou téměř v rovnovážném stavu, protože je velmi malá rychlost odtavování a velká styčná plocha kovu.

Struska pro tento rafinační proces musí být snadno tavitelná, teplota varu musí převyšovat teplotu tavení elektrody, musí mít dobré rafinační schopnosti. Používají se strusky na bázi $\text{CaF}_2\text{-FeO}$, $\text{CaF}_2\text{-BaO}$, CaO-CaF_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ či $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. [2]

Za použití střídavého proudu o frekvenci 50Hz můžeme zapojit jednu elektrodu (jednofázové zapojení) nebo tři elektrody (třífázové zapojení). Toto zapojení je jednodušší, levnější a účinnost odsíření a rafinace je vyšší. Stejnosměrný proud se používá pro odstranění plynů.[2]

Změníme-li tvar krystalizátoru, můžeme vyrábět odlitky strojních zařízení.

ESP se používá na nejnáročnější odlitky v energetickém průmyslu a dopravě, protože její použití je velmi energeticky náročné a drahé.[2]



Obr. 2.17 Schéma zařízení pro ESP

2.2.14 Vakuové indukční pece

Tímto způsobem je možné tavení slitin jakéhokoliv chemického složení. Tyto pece se podobají elektrickým indukčním. V ocelářské praxi se používá velké množství typů konstrukcí, všechny mají ale společné umístění induktoru, tavícího kelímku ve vakuové komoře. Ve vakuované komoře probíhá tavení, odlévání odlitků nebo ingotů. [2] Tavená

vsázka je promíchávána induktivními proudy, to má za následek rovnovážné podmínky a homogenní tavení. [3]

Pece se dělí na pracující periodicky a kampaňovitě. Pece periodické mají jen jednu komoru, v té je induktor s kelímkem a ingotem nebo odlitkovou formou. Jakmile skončí odlévání, je pec zavzdušněna. Poté následuje kontrola a oprava kelímku, vsadí se nová vsázka a kokila (či forma) a začíná vakuování peci. [2]

Pec kampaňovitá obsahuje tlakotěsný uzávěr, který odděluje tavící prostor od odlévacího. Tavící prostor a kokila je po celý proces vakuována, takže tavba a odlévání probíhá ve vakuu. Při dosažení dostatečného tlaku se otevře tlakotěsný uzávěr a může probíhat odlévání, následně se uzavře a může být vsazena nová vsázka a proces lze opakovat.[2]

Dalším dělením jsou pece hutnické a slévárenské. Hutní pece pracují s vsázkou o váze 250 kg až několik tun. Vyrábějí se tak ingoty pro další zpracování, nebo takové, které slouží jako vsázka do jiných typů pecí. Vsázkou může být vratný materiál, feroslitiny nebo čisté suroviny. Po tavbě následuje uhlíková reakce, kde probíhá odplynění a dezoxidace. [2] Uhlíkový var vzniká bublinkami oxidu uhelnatého v místě, kde dochází k dotyku taveniny s kelímkem. Kov se může rozstříkat, když je prudký var, ale lze to omezit zmenšením vakua.[3] Používá se velmi nízký tlak (desetiny až setiny Pa). [2] Mimo tlak se dá ovlivňovat teplota. Teplota má být co nejnižší, jinak dochází ke zhoršení mechanických vlastností. [3]

Kvůli tomu je možnost zpracování všech druhů slitin železa, niklu a kobaltu.

Hutní pece slouží k výrobě polotovarů na bázi Ni a Co, které mají úzké rozmezí legujících a doprovodných prvků. [2] Jako legující prvky se používají mangan, chrom, hliník, titan či zirkon. [4]

Odstraňují se také stopové prvky (arsen, antimon, telur, selen, vizmut a měď). Stopové prvky mají být zastoupeny ve velmi malém množství, kvůli zabránění předčasněho selhání dílu, například při výrobě tryskových motorů. Vysoký tlak páry umožňuje zachovávat stopové prvky v nízkých koncentracích. [4]

Množství dusíku a vodíku se snižuje v plynné fázi, protože jejich rozpustnost při konstantní teplotě je přímo úměrná jejich parciálním tlakům. Odstranění dusíku ve vysokém vakuu je obtížné, protože pokud jsou přítomné prvky jako hliník, chrom, titan či vanad, je aktivita dusíku nízká. Někdy ke snížení množství dusíku pomůže argon. Obsah vodíku pod 1ppm lze běžně dosáhnout.[4]

Slévárenské pece umožňují přesné lití na vytavitelný model, přetavovaná vsázka musí mít přesné složení a čistotu. Po tavně následuje odlévání, neprobíhá zde žádný další rafinační proces. Hmotnost vsázky je do 50 kg.

V dnešní době se k odlévání ze slitin titanu používají speciální pece se studeným kelímkem (z mědi). Dochází k reakcím, mezi kelímkem a kovem. Tyto pece musí mít výkonnější generátor než běžné indukční pece.[2]

3 EKONOMIE A DOPADY NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

Elektrická energie se stala nezbytnou součástí našich životů. Platí to i v případě ocelářského průmyslu. V domácnostech používáme elektřinu na svícení, topení, vaření, ohřívání vody. V mnoha případech kombinujeme elektřinu s plynem a jinými tuhými palivy hlavně na topení. V případě tuhých paliv jako je uhlí a dřevo je cena výrazně nižší než plyn či elektřina. Negativem je však znečišťování životního prostředí. V případě plynu či elektřiny nejde z domácností tolik spalin, ale stoupá cena, kterou musí uživatelé zaplatit. Ono ani v případě znečišťování prostředí to není tak jednoznačné, protože elektřinu vyrábějí elektrárny. V naší republice jsou nejvíce zastoupené uhelné elektrárny (skupina ČEZ provozuje 15 uhelných elektráren v ČR). I když v dnešní době musejí splňovat určité požadavky na množství vypuštěných imisí, stejně pořád určité množství uniká do ovzduší. Velký podíl na výrobě elektrické energie mají i jaderné elektrárny. V ČR jsou v provozu dvě. Výhodou je, že do ovzduší neunikají škodlivé spaliny, ale je problém s jaderným odpadem. V současnosti se klade důraz na obnovitelné zdroje. Největší podíl mají vodní elektrárny (v ČR jich ČEZ provozuje 12. Další skupinou jsou větrné, solární, na biomasu a bioplyn. Úlohu uhelných elektráren převzme v budoucnosti paroplynové elektrárny.

Spotřeba elektrické energie v ocelářském průmyslu je obrovská. Hlavním důvodem, proč využívají ocelářské společnosti elektřinu a ne třeba plyn nebo uhlí je to, že se elektřina dá regulovat, tím se značně zvýší komfort provozu.

Jak již bylo zmíněno, hraje elektrická energie velmi důležitou úlohu v ocelářském průmyslu. Díky ní je možné zpracovávat kovovou vsázku a tím i vyrábět kvalitní oceli na ingoty nebo odlitky. Dále bylo v textu popsáno, firmy musí správně volit technologie, které ve svých podnicích zavedou. V současnosti je největším měřítkem ekonomická stránka výroby. Do celkové ceny se zahrnuje nejen elektřina, ale i vsázka, legury, voda a mzdy zaměstnanců, atd. Tabulka číslo 3 zobrazuje ceny vsázky a ceny legur jsou uvedeny v tabulce číslo 4:

Tab. 3 Ceny vsázky

vsázka		Kč / kg
	ruda	4,06
	slitky	6,11
	surové železo	11,23
	Hlubokotažné plechy	9,00
	Cu odpad čistý	170,26
	vratný odpad	6,00
	COR odpad 13/4	21,00
	šolny	0,40
	třísky (odpad z obrábění)	3,00
	ocelový šrot	8,00

Tab. 4 Ceny legur

		Kč / kg	%
			legury
legury	FeMn	27,96	80%
	Mn Affine	80,00	
	FeMnSi	26,38	
	FeSi	36,89	70%
	FeSi Cr	78,40	
	FeCr 010	103,44	65%
	FeCr 800	44,80	65%
	Ni	462,37	100%
	FeMo	503,16	67%
	FeV	451,49	80%
	FeTi 40%	408,00	
	FeW	735,43	80%
	sorel (surové železo)	14,38	
	SiC	24,10	
	Ca drát	427,14	
	FeS	16,56	
	FeNb	562,28	60%
	Fe Mn N	78,00	
	FeB	68,00	
	Al 99%	63,32	
Al desox	37,01		

Pro výrobu oceli je důležitá nejen vsázka a legury, ale i elektrody. Dále např. při výrobě různých druhů litin se používá k nauhličení taveniny elektrografit DEG a jeho spotřeba může být 8 000 kg za měsíc, dále se používají i očkavadla a modifikátory. Používanými jsou Inogen 75 a REGLER VL63. Spotřeba Inogenu 75 na bázi křemíku může být 2 000 kg za měsíc. Regler VL63 je modifikátor na bázi hořčíku a spotřeba může být

5 000 kg za měsíc. Tabulka číslo 5 uvádí ceny elektrod a dalších legujících přísad.

Tab. 5 Ceny elektrod

	Kč / kg
elektrody ASEA UHP	83,85
elektrody EOP SHP	66,33
elektrody 500 UHP	91,16
Elektrografit DEG 003	19,05
Antracit typ ATG	6,25
Inogen 75	40,19
REGLER VL63 (O)	45,20
FeSiMg5-6	56,00
FeP	17,07
SB5	44,84
Sn	511,24

Každé ocelářské zařízení je závislé na elektrické energii, vodě a jiných. Tabulka číslo 6 znázorňuje jejich ceny.

Tab. 6 Ceny energií

Druh energie	Kč / t.j.
El. energie	kWh
	2,8000
Teplo - pára	GJ
	397,00
Teplo	GJ
	1,00
Stlačený vzduch	m ³
	0,380
Voda městská	m ³
	89,70
Voda Radčice	m ³
do kanalizace	58,00
Voda odpařovací	m ³
průmyslová	20,40
Voda užitková	m ³
	61,50
Spodní vody	m ³
	37,60
Srážková voda	m ³
	37,60
Nevratný kondenzát	m ³

	83,90
Kyslík potrubí	m
	2,30
Acetylen potrubí	m
	108,00
Zemní plyn - ZČP	m3
	0,8800

Důležitou součástí pecních agregátů je i žáruvzdorná vyzdívka, která má vysokou pořizovací cenu. Použitá žáruvzdorná vyzdívka může být dále zpracovávána na druhotnou surovinu anebo být deponována na skládkách, což s sebou nese další náklady cca 605 Kč / 1 000 kg.

Z těchto tabulek vyplývá, že výroba kvalitní oceli je velice náročnou záležitostí jak finančně, tak technicky.

4 Závěr

4.1.1 Použití jednotlivých procesů sekundární metalurgie v praxi

Vhodným použitím různých procesů se dají snižovat provozní náklady. V některých případech je ale nutné použít i dražší metody jako AOD, ASEA-SKF či RH.

Ve slévárnách oceli (menších slévárnách) se z ekonomických důvodů používají jen technicky a finančně nenáročné pochody. Ve většině případů rozhoduje cena, protože někdy se nemusí vložené peníze vrátit na výrobku. Pro tyto menší slévárny se nevyplatí pořizovat zařízení na pochody VAD, VOD, DH ani RH. Vyplatí se ale zařízení na dmýchání inertního plynu do pánve, odsíření syntetickou struskou v pánvi a modifikace vměstků.

Dmýchání inertního plynu zlepšuje podmínky pro přechod vměstků do strusky, homogenitu lázně a snižuje riziko povrchových vad.

Odsíření syntetickou struskou snižuje množství kyslíku a síry v oceli. Nevznikají tak bubliny, bodliny či trhliny. Oceli mají vysokou jakost.

Chceme-li vyrábět vysokolegované korozivzdorné oceli, dá se v hutních zařízeních zavést pochod VOD nebo AOD. Ty snižují obsah uhlíku. Pro malou slévárnu, je snazší a ekonomičtější použít indukční pec. Umožňuje menší propal legovaných prvků a současně lze dosáhnout i obsahu uhlíku pod 0,03 %.

V současnosti se vyvíjejí nové způsoby sekundární metalurgie. Jedná se převážně o modernizaci stávajících zařízení. Je snaha o zvýšení výroby vakuované oceli. Do roku 2010 se měl podíl zvýšit z 8 % (rok 1998) na 27 %. Vakuové pochody souvisí s výrobou ocelí typu Low Carbon Steel, Ultra Low Carbon Steel či superčistých ocelí Super Clean Steel.

Nároky zákazníků a jejich potřeby se stále zvyšují, proto se vyvíjí velké množství inovací zařízení pro sekundární metalurgii. [2]

4.1.2 Technologické porovnání procesů ASEA – SKF, VAD a LF

Tyto pochody mají společné to, že v jedné nádobě může probíhat více metalurgických reakcí. Nejvyšší pořizovací náklady jsou u zařízení ASEA-SKF, pak nižší jsou u VAD a nejlevnější je LF. Ovšem ASEA-SKF pochod je nejjistější v provozu. Za rovnocenné se považují všechny pochody, chceme-li snížit obsah vodíku, dusíku a nekovových vměstků. [3]

Konečný obsah kyslíku je 20 až 40 ppm u ASEA-SKF. U VAD je 20 ppm a u LF je 10 až 20 ppm. Obsah síry pod 0,002 % lze dosáhnout při procesu ASEA-SKF, VAD i LF. VAD proces neumožňuje současně odsíření a odstranění vodíku. [3]

Zpracování oceli výše uvedenými způsoby je složité, mnohdy nákladné a ne zrovna přátelské k životnímu prostředí. Navzdory tomu se ale bez ocelářského průmyslu neobejdeme. Ještě nejsou vynalezeny takové technologie, které by nahradily EOP, EIP , kyslíkový konvertor BOF a další.

5 Literatura

- [1] MYSLIVEC, T. Fyzikálně chemické základy ocelářství. 1.vyd. Praha: SNTL, 1965
- [2] ŠENBERGER, J., aj. Metalurgie oceli na odlitky. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2008, 311 s. ISBN 978-80-214-3632-9.
- [3] KEPKA, M. Rafinace oceli: celostátní vysokoškolská příručka pro skupinu stud. oborů hutnictví. 1. vyd. Praha: SNTL, 1989, 211 s. ISBN 80-03-0079-3.
- [4] STEFANESCU, D.M. Metals handbook: VOLUME 15 - Casting [online]. 9th ed. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, c1978-c1989, 948 - 957 [cit. 2012-09-08]. ISBN 0-87170-007-7.
- [5] FRUEHAN, R. Casting volume: Ladle operations. [Elektronische Ressource], 11. ed. Pittsburgh, Pa: AISE Steel Foundation, 2003 ISBN 0-930767-04-7.
- [6] ADOLF, Z. Učební texty z předmětu: Sekundární metalurgie, VŠB-TU, kat. metalurgie. 2011
- [7] ODEHNAL, J.: Vliv metalurgie a technologie odlévání na kvalitu těžkých ocelových odlitků . Ostrava, 2012. Diplomová práce. VŠB-TU Ostrava, FMMI, Katedra Slévárenství.
- [8] FRUEHAN, R. The making, shaping, and treating of steel: Oxygen Steelmaking Furnace Mechanical Description and Maintenance Considerations [online]. 11th ed. Pittsburgh, PA: AISE Steel Foundation, c1998 -c1999 [cit. 2012-08-25]. ISBN 0-930767-02-0.
- [9] *JetBOX Technology*. 2003, 1-4. Dostupné z: <http://www.airproducts.cz/metals/metalurgie/pdf/PTI.pdf> [cit. 2013-03-20]
- [10] MICHÁLEK, K. a GRYC, K. Čistota a užité vlastnosti oceli: Přednášky z předmětu: 618-0813, VŠB-TU, kat. metalurgie. 2010
- [11] *Indukční pec – ochranná atmosféra roztaveného kovu (MMB – Molten Metal Blanketing)*. 1996 - 2013. Dostupné z: http://www.airproducts.cz/metals/metalurgie/slevarny_taveniOdlevani.htm#01 [cit. 2013-03-20]
- [12] Библиотека металлурга - металлургия, технология, инновации, наука. Библиотека металлурга - металлургия, технология, инновации, наука. Dostupné z: http://steelcast.ru/metallurgical_library [cit. 2013-03-20]
- [13] *Metalurgie oceli na odlitky: Výroba oceli v elektrických indukčních pecích kelímkových (EIPK)*. 2003. Dostupné z: http://www.metalurgie-oceli.webz.cz/2_9_1.html [cit. 2013-03-20]
- [14] *Tavení a odlévání: Elektrická oblouková pec (EAF)*. 1996 - 2013. Dostupné z: http://www.airproducts.cz/metals/metalurgie/slevarny_taveniOdlevani.htm#01 [cit. 2013-03-20]
- [15] SIEMENS VAI. *Stainless Steelmaking Solutions*. Linz, Austria, 2007. Dostupné z: <http://www.industry.siemens.com/datapool/industry/industrysolutions/metals/simetal/en/Stainless-Steelmaking-Solutions-en.pdf> [cit. 2013-03-20]
- [16] *Plasma Ladle Furnace*. 2006, 1-5. Dostupné z: http://www.indugu.com/kontent/04_ofenttechnik/08_qs_plasma_pfannenfow/index.html [cit. 2012-08-20]
- [17] Výroba oceli. HORNICKÁ SKRIPTA. Výroba oceli v kyslíkových konvertorech. Praha: SNTL, 1966 Dostupné z: <http://www.hornictvi.info/prirucka/zprac/ocel/ocel.htm> [cit. 2012-08-20].
- [18] FRUEHAN, R. The making, shaping, and treating of steel: Oxygen Steelmaking Processes 11th ed. Pittsburgh, PA: AISE Steel Foundation, c1998 -c1999 [cit. 2012-08-26]. ISBN 0-930767-02-0.

- [19] MICHÁLEK, K. Elektrometalurgie a výroba feroslitin: Přednášky z předmětu: 618-0811, VŠB-TU, kat. metalurgie. 2008.
- [20] Portál ČHMÚ: Index kvality ovzduší. ČESKÝ HYDROMETEOROLOGICKÝ ÚSTAV. Portál ČHMÚ [online].[cit.2013-05-10]. Dostupné z:
http://portal.chmi.cz/portal/dt?action=content&provider=JSPTabContainer&menu=JSPTabContainer/P1_0_Home&nc=1&portal_lang=cs#PP_TabbedWeather