

УДК 669.184.14.7

Стефанец А.В.<sup>1</sup>, Филлин Г.Н.<sup>2</sup>, Чичкарев Е.А.<sup>3</sup>, Титова Е.А.<sup>4</sup>, Рудакова С.Г.<sup>5</sup>

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАСКИСЛЕНИЯ И ЛЕГИРОВАНИЯ  
КОНВЕРТЕРНОЙ СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ  
ОБ АКТИВНОСТИ РАСТВОРЁННОГО КИСЛОРОДА**

*Установлено, что практически для всех элементов прирост концентрации не пропорционален добавке соответствующего сплава, а линейно зависит от нее. При выплавке спокойных сталей целесообразно использование данных об окисленности для нормирования расхода алюминия и его сплавов. Предложены способы настройки системы измерения активности кислорода в металле для оценки содержания углерода перед выпуском и расхода алюминия на раскисление.*

В связи с постоянно увеличивающимся спросом на высококачественные марки стали, возрастает потребность во все более быстром и эффективном контроле процессов, протекающих в сталеплавильных агрегатах.

В результате проведенного статистического исследования степени усвоения легирующих элементов и раскислителей, вводимых в металл при выпуске из конвертера и в процессе доводки металла по химическому составу на агрегате доводки стали (АДС) установлено, что практически для всех элементов прирост концентрации не пропорционален добавке соответствующего сплава, а линейно зависит от нее в соответствии с общей формулой [1]:

$$[X]_1 - [X]_0 = a_0 + a_1 \cdot G_{\text{фс}}, \quad (1)$$

где  $[X]_1$ ,  $[X]_0$  – содержание элемента X (Mn, Si, Al, Ti и др.) до и после ввода добавки,  $G_{\text{фс}}$  – расход ферросплава,  $a_0$ ,  $a_1$  – эмпирические коэффициенты (обычно коэффициент  $a_0$  отрицателен и характеризует угар вводимой добавки). Расход добавки, обеспечивающей требуемый химический состав металла, целесообразно производить по формуле:

$$G_{\text{фс}} = \frac{([X]_1 - [X]_0 - a_0) \cdot G_{\text{мет}} \cdot 100}{(\% X_{\text{фс}}) \cdot \eta_X}, \quad (2)$$

где  $G_{\text{мет}}$  – масса металла в ковше,  $a_0$  – оценка угара (зависящая от технологических параметров плавки, в частности – от состава ковшевого шлака и скорости выпуска плавки),  $(\% X_{\text{фс}})$  – содержание целевого элемента в ферросплаве,  $\eta_X$  – степень усвоения, оцениваемая по величине коэффициента  $a_1$ . Использование аналогичных уточненных соотношений для всех добавок позволяет уменьшить среднеквадратичную ошибку оценки содержания заданных элементов после доводки на 10...15 %.

Дальнейшее уменьшение погрешности прогноза усвоения вводимых элементов, а также разработка мероприятий по десульфурации металла и снижению его загрязненности неметаллическими включениями возможно на базе прямой оценки окисленности металла (например, при помощи аппаратуры “Селох”). С величиной окисленности металла коррелируют как оценка угара Al и Ti, так и величина степени усвоения практически для всех элементов.

Таким образом, предыстория плавки, в первую очередь температура и окисленность металла на повалке конвертера существенно влияют на степень усвоения добавок, вводимых при внепечной обработке.

<sup>1</sup>ОАО «ММК им. Ильича», инж.

<sup>2</sup>ОАО «МК «Азовсталь», инж.

<sup>3</sup>ПГТУ, канд. техн. наук, доц.

<sup>4</sup>ПГТУ, аспирант

<sup>5</sup>КНЕУ, канд. техн. наук, доц.

Установлено, что практически для всех элементов прирост концентрации не пропорционален добавке соответствующего сплава, а линейно зависит от нее, что приводит к заметному изменению степени усвоения добавок в зависимости от химического состава металла. Для прогноза уровня загрязненности металла оксидными неметаллическими включениями и стабилизации химического состава металла в узких пределах целесообразно использовать аппаратуру для прямого контроля окисленности металла.

Кислород, растворенный в стали, оказывает большое влияние на ход сталеплавильных процессов, качество готового металла, процессы раскисления и десульфурации, качество слитков [2 – 5].

В данной работе измерение активности кислорода в жидкой стали производилось посредством электрохимического датчика Celox. Действие датчика основано на работе высокотемпературной электрохимической гальванической ячейки с твердым электролитом из диоксида циркония. В качестве вторичного прибора использовался промышленный, программируемый, основанный на микрокомпьютере прибор Celox Multi-Lab.

Определение содержания углерода в стали посредством Celox основывается на равновесии между кислородом и углеродом  $[C] + [O] = \{CO\}$ :

$$K_c = \frac{P_{CO}}{[C][O]}, \quad (3)$$

где  $P_{CO}$  – парциальное давление  $CO$ ;

$[C]$ ,  $[O]$  – соответственно концентрации углерода и кислорода.

Константа равновесия и величина  $[C] \cdot [O]$  практически не зависят от температуры. Поэтому среди металлургов получили широкое распространение хорошо проверенные на практике уравнения Вачера и Гамильтона  $[C] \cdot [O] = 0,0025$ .

При этом возникают следующие затруднения [5]:

- при измерении активности растворённого в металле кислорода в конвертерах, где конечное содержание углерода довольно низкое, нельзя пренебречь наличием  $CO_2$  в газовой фазе, поэтому  $p_{CO} \neq 1 \text{ атм}$ ;

- во многих сталеплавильных агрегатах равновесие «металл-шлак-газ» к концу продувки кислородом не достигается.

В условиях конвертерного и мартеновского цехов ММК им. Ильича с участием авторов анализа была проведена серия опытных плавов, на которых измерение окисленности непосредственно следовало за отбором проб, а затем выполнена статистическая обработка результатов.

Для определения содержания углерода в стали низкоуглеродистых марок (в основном 08 кп) по результатам измерений окисленности (вообще говоря, неравновесного) использовалось специфическое для условий конкретного цеха уравнение вида:

$$\ln[C] = a_0 + \frac{a_1}{T} + a_2 \cdot \ln(a_{[O]}), \quad (4)$$

где  $a_0, a_1, a_2$  – эмпирические коэффициенты.

Для широкого круга марок стали, в которых содержание углерода в металле перед выпуском до 0,15 %, точность этого соотношения недостаточна вследствие широкого интервала варьирования окисленности металла, поэтому целесообразно использовать более сложную зависимость:

$$\ln[C] = a_0 + \frac{a_1}{T} + a_2 \cdot \ln(a_{[O]}) + a_3 \cdot \ln^2(a_{[O]}), \quad (5)$$

где  $a_0, a_1, a_2, a_3$  – эмпирические коэффициенты.

В частности, по результатам статистического анализа по серии опытных плавов различных марок стали была установлена следующая зависимость (коэффициент корреляции  $R^2 = 0,72$ , на повалке 160-т конвертера):

$$\ln[C] = -0,5456 - 0,0440 \cdot \ln\left(\frac{a_{[O]}}{10000}\right) - \frac{6709,61}{T} + 0,1353 \cdot \left(\ln\left(\frac{a_{[O]}}{10000}\right)\right)^2 \quad (6)$$

Сопоставление результатов расчета по уравнению и фактических данных по содержанию углерода в металле (квантометрическое определение) приведены на рис. 1.

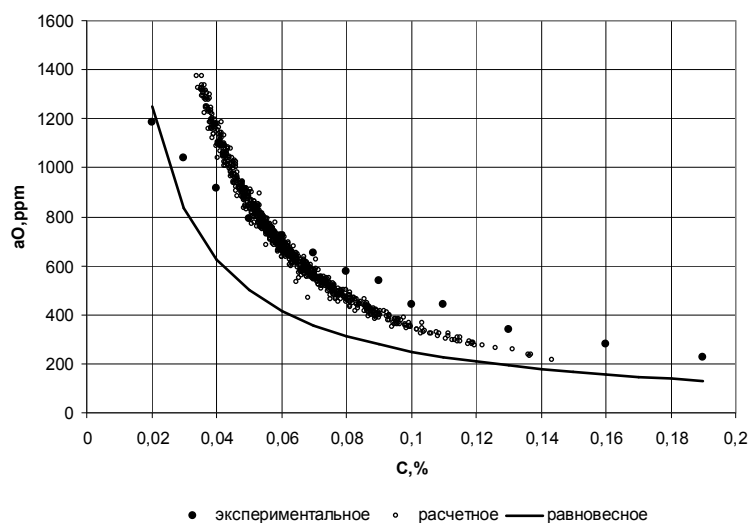


Рис. 1 – Сопоставление результатов расчета по формуле (6) и измерения содержания углерода в пробе перед выпуском (повалка 160-т конвертера)

В результате анализа серии плавов различных марок стали, обрабатываемых на УКП, выявлено, что аппаратура Селох, используемая для контроля окисленности и расчёта необходимой добавки алюминия, в состоянии стандартной поставки, даёт существенные отклонения по оценке массовой доли алюминия в металле. Это обуславливает необходимость настройки аппаратуры перед началом её использования.

Кроме того, значения константы равновесия реакции раскисления жидкого железа алюминием при использовании прямых измерений активности кислорода, растворённого в жидком металле, целесообразно контролировать. В частности, для серии плавов низколегированных марок стали (Х65, Х70) перед обработкой кальцием значения параметров температурной зависимости константы равновесия:

$$K_{Al} = [Al]^2 \cdot [a_{(O)}]^3, \quad (7)$$

где  $[Al]$  – содержание алюминия в стали, %;

$[a_{(O)}]$  – активность кислорода, %.

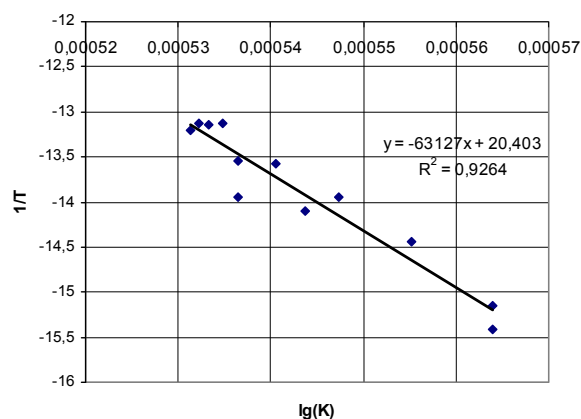


Рис. 2 – Оценка константы равновесия для раскисления жидкой стали алюминием по экспериментальным данным

Следовательно,

$$\lg K_{Al} = \lg([Al]^2 \cdot [a_{(O)}]^3)$$

$$\lg[Al] = \frac{1}{2} \lg K_{Al} - \frac{3}{2} \lg[a_{(O)}]$$

Температурная зависимость константы равновесия аппроксимировалась общепринятой зависимостью:

$$\lg K_{Al} = \frac{A}{T} + B, \quad (8)$$

Для исследуемой серии плавов определены следующие значения параметров:  $A = -63127$ ,  $B = 20,403$  (рис. 2). Наибольшее влияние оказывает окисленность металла (активность растворённого в металле кислорода) и шлака на усвоение алюминия.

Для расчета расхода алюминия по величине окисленности плавки обычно используется следующая формула (рекомендуемая в т.ч. и изготовителями оборудования):

$$g_{Al} = \frac{(a_{[O]} - a_{[O]}^{уель})}{\eta_1} \cdot G_{металла} \cdot 0,11 + \frac{([Al]_{цель} - [Al]_{нач})}{\eta_2} \cdot G_{металла} \cdot 1000 \quad (9)$$

где  $\eta_1, \eta_2$  – степень усвоения алюминия на этапах раскисления и растворения в металле соответственно;  $a_{[O]}, a_{[O]}^{уель}$  – активность кислорода в металле по результатам измерения и заданная соотв. (для спокойных марок стали  $a_{[O]}^{уель} = 0.0$ );  $[Al]_{цель}, [Al]_{нач}$  – заданная концентрация алюминия в металле и концентрация после раскисления (на данной стадии исследования можно принять  $[Al]_{нач} = 0$ );  $g_{Al}, G_{металла}$  – необходимая масса алюминия и масса металла в ковше соответственно.

Для её промышленного использования необходима оценка в первую очередь степеней усвоения  $\eta_1, \eta_2$ . Как показал анализ результатов, полученных при проведении опытных плавков, погрешность при использовании формулы (9), может быть снижена за счёт использования более сложных вариантов аппроксимации.

При оценке степени усвоения алюминия из различных алюминийсодержащих сплавов предполагалось, что алюминий расходуется на раскисление металла (т.е. связывание растворенного кислорода), растворение в металле и прочие статьи расхода (восстановление шлака, окисление кислородом воздуха и т.п.), то есть

$$G_{Al} = G_{Al, раскисление} + G_{Al, растворение} + G_{Al, проч. статьи} \quad (10)$$

Для оценки степени усвоения по экспериментальным данным об усвоении алюминия использовалась следующая формула

$$[Al] = \left( \frac{G_{Al}}{G_{Met} \cdot 1000} \cdot 100 - \frac{2 \cdot 27 \cdot a_{[O]}}{3 \cdot 16 \cdot 10000} \cdot \frac{1}{\eta_1} \right) \cdot \eta_2 - \frac{G_{Al, проч. статьи}}{G_{Met} \cdot 1000} \cdot 100, \quad (11)$$

где  $G_{Met}$  – масса металла в ковше, т;  $\eta_1, \eta_2$  – степень усвоения алюминия на раскисление и растворение в металле соответственно;  $[Al]$  – содержание алюминия в металле перед внепечной

обработкой. В результате обработки опытных плавков установлено, что слагаемое  $\frac{G_{Al, проч. статьи}}{G_{Met} \cdot 1000}$

коррелирует с температурой металла.

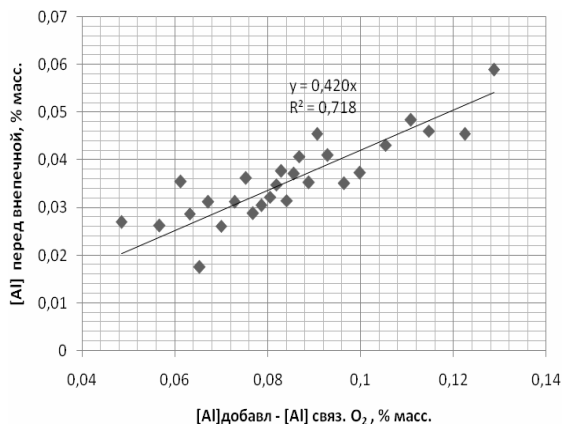


Рис. 3 – Оценка степени усвоения алюминия при раскислении на выпуске из 160-т конвертера (алюминий АВ87, присадка чушками, каждая точка соответствует 10 плавкам)

По предварительной оценке степень усвоения алюминия, расходуемого на связывание кислорода в приближении  $\eta_1 \approx 1$ . Тогда уравнение (11) можно несколько упростить, считая содержание алюминия в металле перед внепечной обработкой пропорциональным расходу алюминия на растворение в металле (после связывания растворенного кислорода и частичного восстановления оксидов железа и марганца шлака) – см. рис. 3.

Как показало промышленное опробование технологии раскисления стали с использованием данных о прямом измерении активности кислорода, при отсутствии надёжно работающей отсечки конвертерного шлака результаты оценки степени усвоения для различных групп марок стали могут заметно различаться.

Кроме того, заметное влияние на степень усвоения вводимых добавок оказывает предварительное раскисление металла (на выпуске плавки или непосредственно в сталеплавильном агрегате).

Использование технологии раскисления спокойных марок стали с использованием данных об окисленности металла позволяет достичь существенной экономии алюминиевой катанки, расходуемой на доводку плавки, а также снизить уровень загрязненности металла оксидными неметаллическими включениями.

#### *Выводы*

1. Проведены исследования изменения окисленности металла в мартеновской печи и кислородном конвертере при выплавке различных марок стали, а также в ковше на плавках кипящей и полуспокойной стали, проанализированы факторы, влияющие на величину активности кислорода в сталеплавильном агрегате перед выпуском и в ковше.
2. Выполнена настройка Celox для определения содержания углерода в металле применительно к условиям выпуска низкоуглеродистых марок стали из мартеновской печи и кислородного конвертера. Показано, что использование Celox для контроля содержания углерода целесообразно для условий, когда величину окисленности определяет содержание углерода, т.е. выпуска из сталеплавильного агрегата.
3. Подготовлены и опробованы рекомендации по нормированию расхода алюминийсодержащих материалов для раскисления спокойных марок стали. Выполнена настройка Celox для автоматизированного расчета величины добавки по результатам измерения окисленности и температуры.

#### *Перечень ссылок*

1. Десульфурация и раскисление высококачественных марок стали: теоретические и технологические аспекты / В.В. Климанчук, А.А. Ларионов, Э.Н. Шибаниц, Е.А. Чичкарев. и др. // Металл и литьё Украины. – 2007. – № 1 – 2. – С.30 – 32
2. Явойский В.И. Окисленность стали и методы ее контроля / В.И. Явойский, В.П. Лузгин, А.Ф. Вишкарев. – М.: Металлургия, 1970. – 288 с.
3. Гордеев Ю. Новые технологии контроля параметров металлических расплавов / Ю. Гордеев, Г. Швецов, А. Репин // НВ-оборудование. – 2004. – № 9. – С. 11 – 14.
4. Маес Р. Применение "Celox" для оперативного контроля процесса в современном производстве стал / Р. Маес // Heraeu Electro-Nite. – 2004. – 36 с.
5. Ярославцев Ю.Г. Выбор расхода алюминия для раскисления стали с учетом окисленности исходного металла / Ю.Г. Ярославцев, А.И. Серов, В.В. Смоляков // Черная металлургия: Бюл. ин-та «Черметинформация». – 2007. – № 4. – С.50 – 54.
6. Использование кислородных зондов для контроля окисленности и процесса раскисления малоуглеродистой стали // А.Г. Свяжин, В.В. Рябов, А.Д. Романович и др. // Сталь. – 1996. – № 2. – С. 26 – 28.
7. Стабилизация окисленности кипящей стали // В.И. Герман, А.А. Добромиллов, А.И. Саврасов и др. // Сталь. – 2000. – № 6 – С. 28 – 30.
8. Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул / Е.Н. Львовский. – М.: Высшая школа, 1988. – 239 с.

Рецензент: А.И. Троцан  
д-р техн. наук, проф., ПГТУ

Статья поступила 26.01.2009