

МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

УДК 669.14.018.583.004.15

Саитгараев А.А., Кожухов А.А., Семин А.Е.

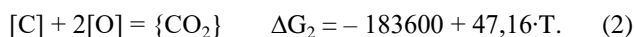
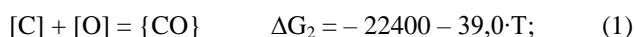
ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕННОСТИ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ-ШЛАК НА ГЛУБОКОЕ ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЕ РАСПЛАВА ПРИ ВАКУУМНОЙ ОБРАБОТКЕ

Аннотация. Рассмотрены вопросы достаточности исходного кислорода в системе металл-шлак при проведении глубокого обезуглероживания металла. Приведены балансовые расчеты, подкрепленные экспериментальными данными, подтверждающие требуемый уровень содержания кислорода в металле, содержания оксидов железа в шлаке на этапе обезуглероживания для обеспечения углерода в расплаве менее 0,003%.

Ключевые слова: глубокое обезуглероживание, вакуумная обработка, баланс кислорода

В настоящее время при производстве особонизкоуглеродистой и в большей степени ультранизкоуглеродистой стали перед учеными-металлургами возникают вопросы определения лимитирующих факторов процесса обезуглероживания расплава. Так, на рубеже 80-х годов прошлого столетия к содержанию углерода в готовой стали предъявляли требования не более 0,01%, позднее не более 0,005%. В настоящий момент требование к содержанию углерода составляет не более 0,003%, что обусловлено необходимостью обеспечения высоких качественных характеристик. Исходя из тенденции развития промышленности и импортозамещения в течение предстоящих 10 лет, потребуется уровень содержания углерода, не превышающее значения 0,001% [1].

Процесс глубокого обезуглероживания обрабатываемого расплава, как правило, описывается двумя основными уравнениями, учитывающими окисление углерода как до оксида, так и диоксида:



Реакция, описывающая окисление углерода до диоксида, при углероде более 0,02–0,01% считается второстепенным. Однако, как следует из многих литературных данных, при углероде менее вышеуказанных значений окисление углерода идет с образованием двух оксидов. Воспользуемся методикой расчета, приведенной в работе [2], для анализа процесса обезуглероживания с учетом образования оксида и диоксида углерода.

Этап обезуглероживания сопровождается образованием газового пузыря, который содержит оксид и диоксид углерода. Рассмотрим варианты окисления углерода: при атмосферном давлении $p_{атм.} = 1$ атм константы равновесий будут соответствовать:

$$K_1 = \frac{p_{CO}}{[C] \cdot [O]}, \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{p_{CO_2}}{[C] \cdot [O]^2}; \quad (4)$$

$$p_{CO} + p_{CO_2} = K_1 [C] \cdot [O] + K_2 [C] \cdot [O]^2 = p_{атм.} \quad (5)$$

Для температуры 1873 К коэффициент K_1 будет равен 460,49 ($\ln K = -\Delta G/RT$), для K_2 будет равен 455,32. Поэтому при любой температуре $p_{CO}/([C] \cdot [O]) = \text{const}$, $[C] \cdot [O] = p_{CO}/K_1 = p_{CO}/460,49 = 0,0024 \cdot p_{CO} = 0,0022$ (для $p_{атм.} = 1$ атм). Это будет означать, что количество оставшегося углерода в металле будет зависеть лишь от уровня кислорода. Причем чем выше будет уровень кислорода, тем меньше будет остаток углерода.

Однако предельная растворимость кислорода в металле не превышает 0,23%, следовательно, согласно выражению (1) минимальное содержание углерода (равновесное с кислородом в металле) не должно быть ниже 0,01%. Более низкие содержания углерода можно получить в условиях вакуумного обезуглероживания, при этом также необходимо учитывать и то, что процесс протекает с образованием двух оксидов.

Исходя из вышеизложенного, оценим влияние исходной окисленности системы на процесс глубокого обезуглероживания металла при вакуумировании. Для анализа процесса воспользуемся данными по технологическому режиму обезуглероживания, включая изменение окисленности шлака, температуры металла, режима подачи газообразного кислорода и другие описанные в литературных источниках.

В процессе вакуумной обработки многие авторы [3–8] ссылаются на достаточность системы металл-шлак кислородом, в том числе за счет внешнего источника в виде дополнительной подачи O_2 .

Согласно данным работ А.М. Самарина, В.И. Явойского, содержание кислорода в металле должно превышать равновесное с углеродом в расплаве более чем в три раза. В этом случае в конце вакуумной обработки может быть достигнуто весьма низкое содержание углерода на уровне 0,005–0,003%. В работе [4, 9] это соотношение уже включает суммарный кисло-

род, растворенный в металле и легковосстановимый из шлака:

$$n = \Sigma O:1,33\Sigma C. \quad (6)$$

Величина соотношения n для обезуглероживания (до 0,004–0,002%) должна составлять около 3, дальнейшее повышение кислорода не целесообразно. Воспользуемся рекомендациями вышеотмеченных ученых для анализа процесса глубокого обезуглероживания в условиях настоящей работы.

В литературном источнике [10] установлено, что для оптимального протекания реакций (1), (2) и достижения содержания углерода менее 0,002% содержание углерода перед вакуумированием должно быть менее 0,025%, окисленность 400–700 ppm с подачей газообразного кислорода в объеме не менее 30 м³.

Как известно, использование газообразного кислорода во время вакуумной обработки также приводит к повышению температуры расплава. Возникает вопрос о достаточности кислорода в системе металл-шлак, если расплав имеет высокие значения по температуре и отсутствует возможность подачи газообразного кислорода.

В связи с этим является актуальным проведение исследований и оценки изменения массовой доли растворенного кислорода на всем этапе обезуглероживания без использования газообразного кислорода и разработка альтернативных путей повышения его содержания в случае необходимости.

Следует также учесть, что часть углерода окисляется до диоксида углерода, а для этого требуется удвоенное количество кислорода. С учетом доли углерода, окисляющегося до диоксида, потребность в кислороде может возрасти не более чем на 5–10%.

С использованием стехиометрического уравнения (1) рассчитаем количество кислорода, необходимого для полного окисления углерода в сталеразливочном ковше объемом 100 т и при начальном его содержании $[C]_{\text{исх}}=0,03\%$ (30,0 кг), которое составляет 40 кг.

Далее проведем расчет баланса кислорода в системе металл-шлак перед этапом обезуглероживания.

Примем следующие допущения: количество металла в сталеразливочном ковше составляет 100 000 кг, количество шлака – 2% ($Q = 2000$ кг), примем содержание кислорода в металле перед обработкой на АЦВ в среднем на уровне 600 ppm, то есть количество кислорода в исходном металле равно 0,06%, или 60 кг.

При среднем содержании FeO в шлаке перед вакуумной обработкой 30,0%, количество кислорода составит 133 кг.

Источниками поступления кислорода в расплав являются:

- кислород в исходном металле = 60 кг (0,06%);
- кислород в шлаке ($Q = 2000$ кг) = 133 кг (0,13%);
- в случае подачи газообразного кислорода, подаваемого в вакуумную камеру, например при среднем расходе 50 м³, количество кислорода составит 71 кг.

Результаты расчетов показали, что суммарное количество кислорода в металле и шлаке превышает требуемое значение более чем в 6 раз (264 кг) и в 5 раз (193 кг) для случаев с подачей газообразного кислорода и без соответственно.

Таким образом, можно предположить, что количество кислорода без использования дополнительной подачи достаточно для полного протекания реакций (1), (2) и получения низких значений содержания углерода.

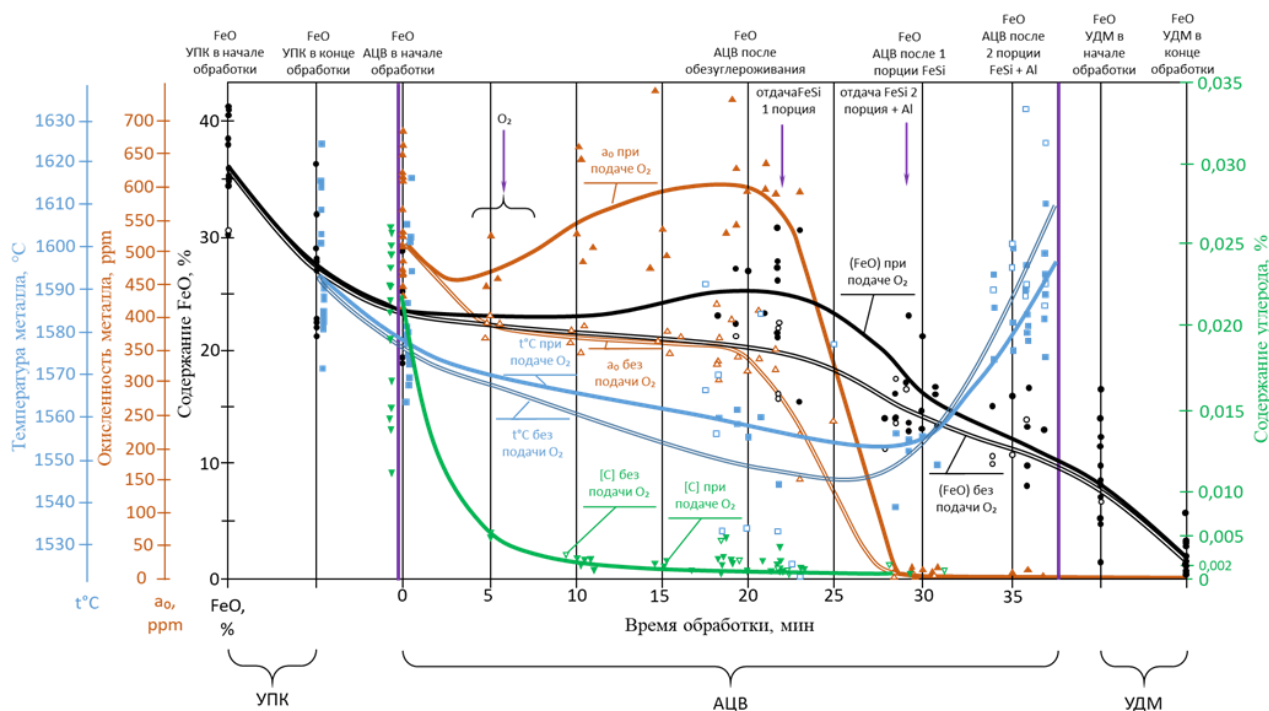
В работе [11] представлены результаты замеров по содержанию углерода, FeO в шлаке, окисленности и температуры расплава по ходу технологического процесса обезуглероживания по режимам с подачей и без подачи кислорода. Результаты работы представлены на рисунке.

Как видно из рисунка, окисленность системы с подачей выше, чем без подачи газообразного кислорода, но при этом влияние на скорость обезуглероживания и конечное содержание углерода в расплаве отсутствует. Это позволяет сделать вывод, что кислорода в системе находится в достаточном количестве и его увеличение относительно содержания углерода более чем в 3 раза не приводит к существенному снижению последнего, подача газообразного кислорода для поддержания окисленности металла не требуется. Необходимость его подачи может быть связана только с поддержанием температуры расплава.

Дополнительно установлено, что содержание FeO в шлаке по ходу процесса снижается. Это свидетельствует о том, что в обезуглероживании участвует легковосстановимый кислород шлака.

Л.М. Новик [4] в одной из своих работ утверждает, что при порционном, циркуляционном и струйном способах обезуглероживание осуществляется при недостатке кислорода, так как в вакуумной камере отсутствует окислительный шлак, и дополнительное введение кислорода затруднено. При этом утверждается, что глубокое обезуглероживание может достигаться, когда концентрация кислорода в системе превышает в 2–3 раза стехиометрическую концентрацию углерода (1).

Однако с этим можно согласиться лишь частично. Во-первых, на данный момент вышеназванные установки уже снабжены оборудованием, позволяющим подавать в камеру газообразный кислород, а комментарии, приведенные в [4], относятся к более раннему периоду. Отмечено главное, что при порционном и циркуляционном вакуумировании в течение всей обработки концентрация кислорода превышает вышеназванные значения. Это обеспечивается как за счет высокой окисленности металла перед вакуумированием, так и значительной долей высокоокисленного шлака. Шлак в ковше также позволяет дополнительно поддерживать окисленность металла.



Изменение содержания углерода, FeO в шлаке, окисленности и температуры расплава при обработке на установках «Печь-ковш» (УПК) – агрегате циркуляционного вакуумирования (АЦВ) – установке доводки металла (УДМ) по режимам с подачей кислорода и без [11]

В работе [11] проведена проверка изменения соотношения $[O]:[C] = 3:1$ во время декарбонизации, где показано, что фактическое соотношение доли кислорода к углероду к пятой минуте выполняется и составляет более 3, что является достаточным для осуществления процесса обезуглероживания. Это подтверждает, что необходимость подачи газообразного кислорода в период вакуумного обезуглероживания отсутствует. Окисленность расплава является достаточной для проведения глубокого обезуглероживания за счет растворенного кислорода и кислорода шлака.

Таким образом, можно утверждать, что для получения сверхнизких значений массовой доли С (менее 0,003%) в период обезуглероживания достаточно использовать режим без подачи газообразного кислорода с использованием потенциала металла и шлака.

Выводы

1. Проведено теоретическое исследование и оценка изменения массовой доли растворенного кислорода во время вакуумирования стали, в частности без подачи газообразного кислорода.

2. Результаты теоретического анализа и данные прямых экспериментов позволяют заключить, что окисленность системы может быть достаточной для проведения глубокого обезуглероживания за счет растворенного кислорода и кислорода шлака, необходимость в дополнительном кислороде отсутствует. Целесообразно осуществлять подачу газообразного кис-

лорода только для химического подогрева расплава в случае необходимости.

Список источников

1. Анализ и совершенствование технологии производства особонизкоуглеродистой электротехнической изотропной стали в условиях конвертерного производства / А.А. Сайтгараев, К.Ф. Колетвинов, С.С. Дегтев и др. // Сборник трудов XVI Международного конгресса сталеплавыльщиков и производителей металлов, Екатеринбург, Новоуральск, 25-27 мая 2021 г. 417 с.
2. Физико-химические расчеты электросталеплавыльных процессов / В.А. Григорян, А.А. Стомахин, А.Г. Понамаренко и др. М.: Металлург, 1989. 288 с.
3. Металлургия стали / В.И. Явойский, С.Л. Левин, В.И. Баптизмандский и др. М.: Металлургия, 1973. 816 с.
4. Новик Л.М. Внепечная вакуумная металлургия стали. М.: Наука, 1986. С. 109–115.
5. Синельников В.А., Иванов Б.С. Выплавка низкоуглеродистой электротехнической стали. М.: Металлургия, 1991. 144 с.
6. Электрометаллургия стали и ферросплавов / Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рошин, М.А. Рысс, А.И. Строганов, М.А. Ярцев. М.: Металлургия, 1984. 568 с.
7. Металлургия стали / В.И. Явойский, Ю.В. Кряковский и др. М.: Металлургия, 1983. 584 с.

8. Бигеев А.М., Бигеев В.А. *Металлургия стали. Теория и технология плавки стали*. Магнитогорск: МГТУ, 2000. 544 с.
9. Лукутин А.И., Кацов Е.З., Губарев Д.Е. Термодинамический анализ условий глубокого обезуглероживания и раскисления углеродом расплава на основе железа при ковшевом вакуумировании // Сборник трудов Академии Наук СССР Института металлургии им. А.А. Байкова. М.: Наука, 1978. 238 с.
10. Анализ и совершенствование технологии производства электротехнической изотропной стали с низким содержанием углерода в условиях конвертерного производства. Сообщение № 2 / А.А. Сайтгараев, В.А. Лавров, С.С. Дегтев, Е.Н. Тюленев, В.Н. Караваев, А.Е. Семин, А.А. Кожухов, К.Л. Косырев, О.А. Комолова, В.С. Юсупов // *Сталь*. 2022. № 12. С. 15–25.
11. Влияние окисленности металла и шлака на глубокое обезуглероживание расплава при циркуляционном вакуумировании / А.А. Сайтгараев, С.С. Дегтев, В.А. Лавров и др. // Сборник трудов XVII Международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металла ISCON-2023 «От руды до стали», Магнитогорск, 2023. 428 с.

Сведения об авторах

Сайтгараев Альберт Ахметгареевич – ПАО «НЛМК», Липецк, Россия.

Кожухов Алексей Александрович – доктор технических наук, доцент, Старооскольский технологический институт им. А.А. Угарова (филиал) НИТУ «МИСиС», Старый Оскол, Россия.

Семин Александр Евгеньевич – доктор технических наук, профессор, кафедра металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

EFFECT OF OXIDATION OF THE METAL-SLAG SYSTEM ON DEEP DECARBURIZATION OF THE MELT DURING VACUUM TREATMENT

Saitgaraev Albert A. – PJSC NLMK, Lipetsk, Russia

Kozhukhov Alexey A. – University of science and technological "MISIS", Stary Oskol, Russia

Semin Alexander E. – Professor of University of science and technological "MISIS" Moscow, Russia

Abstract. The issues of the sufficiency of the initial oxygen in the metal-slag system during deep decarburization of metal are considered. Balance calculations are presented, supported by experimental data confirming the required level of oxygen content in the metal, the content of iron oxides in the slag at the decarburization stage to ensure carbon in the melt is less than 0.003%.

Keywords: deep decarburization, vacuum treatment, oxygen balance.

Ссылка на статью:

Сайтгараев А.А., Кожухов А.А., Семин А.Е. Влияние окисленности системы металл-шлак на глубокое обезуглероживание расплава при вакуумной обработке // Теория и технология металлургического производства. 2023. №4(47). С. 4-7.
Saitgaraev A.A., Kozhukhov A.A., Semin A.E. Effect of oxidation of the metal-slag system on deep decarburization of the melt during vacuum treatment. *Teoria i tehnologia metallurgiceskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2023, vol. 47, no. 4, pp. 4-7.