



*The technological peculiarities of melting and out-of-furnace processing of balanced steels in conditions of electric furnace steelmaking and continuous cast of RUP "BMZ" are considered.*

С. В. ТЕРЛЕЦКИЙ, В. В. ПИВЦАЕВ, А. В. ОЛЕНЧЕНКО, А. С. ЗАЗЯН, РУП «БМЗ»

УДК 669.

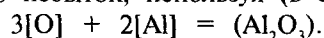
## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫПЛАВКИ И ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛУСПОКОЙНЫХ СТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА И НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКИ

Одна из основных технологических операций при выплавке стали в дуговой печи – раскисление и легирование. Целью данной операции является связывание свободного кислорода и перевод его в неактивную форму, а также получение заданного химического состава стали. Разработанная ранее технология раскисления стали при выпуске из ДСП-3, описанная в работе [1], не применима для условий ЭСПЦ-1. Сложность данного процесса в ЭСПЦ-1 по сравнению с ЭСПЦ-2 заключается в том, что усвоение алюминия металлом должно быть исключено, так как повышение массовой доли алюминия выше 0,005% ведет к образованию большого количества корундовых неметаллических включений при разливке и затягиванию канала выпускного коллектора сталеразливочного ковша и дозаторов промежуточного ковша. Существующая технология предполагает присадку алюминия в зависимости от содержания углерода перед выпуском плавки из печи, однако такой метод весьма не совершенен, так как не учитывает ни температуру выпуска, ни активность кислорода в стали, кроме того, от момента отбора пробы до выпуска проходит 5–10 мин, при этом печь продолжает работать, а кислород – поступать в металлическую ванну, в результате чего конечное ее состояние неизвестно, а присадка алюминия неадекватна потребности ванны. Управление и оптимизация этой операции возможны при экспрессном контроле активности (концентрации) кислорода, в частности, электрохимическим методом с использованием созданных на его основе кислородных зондов непосредственно перед выпуском плавки из печи [2].

Электрохимические измерения активности кислорода в металле экспресс-методом позволяют учесть все перечисленные выше факторы, для чего необходимо рассчитать коэффициенты по формуле расчета количества алюминия по измеренному значению активности кислорода.

На РУП «БМЗ» для измерения активности кислорода в металле используется система «Multi-Lab Celox» фирмы «Heraeus Elektro-Nite». Системы были стационарно установлены на пультах управления ДСП-1,2, а измерения производятся с помощью одноразовых зондов «Celox», состоящих из гальванической ячейки, работа которой основана на действии закона Нернста, и термомпары.

В работе [3] приведен пример измерения активности кислорода в металле при производстве малоуглеродистой стали 08Ю, где необходимо обеспечить условия для уменьшения концентрации кислорода. Это связано со значительным расходом Al, вводимого в ковш как на сливе, так и при обработке на АДС (агрегат доводки стали). На выпуске из конвертера концентрация кислорода составляет 0,06–0,10% и возникает необходимость связать его избыток, используя (в случае 08Ю) алюминий, по реакции:



Алюминий в виде чушек присаживается в ковш при сливе из конвертера. Отсечка шлака, необходимая при производстве данной марки стали, отсутствует. В связи с этим разброс значений содержания Al после усреднительной продувки на АДС весьма значителен [3].

В условиях РУП «БМЗ» дуговые печи оснащены желобным и эркерным устройствами для выпуска металла в ковш и большой проблемы с отсечкой шлака нет, поэтому существует возможность получать стабильное содержание алюминия в металле после выпуска плавки в ковш, используя информацию об окисленности металла перед выпуском. Единственным негативным и дестабилизирующим фактором является то, что алюминий легче стали и при присадке в ковш он всплывает на поверхность, при этом, контактируя с атмосферным воздухом, окисляется. По результатам обработки статистических данных доля алюминия, окислившегося кислородом атмосферы, составляет в среднем 44%.

Возможности системы «Multi-Lab Celox» позволяют рассчитывать и выводить на экран количество алюминия, необходимого для раскисления металла. Для этого существует формула расчета количества алюминия по измеренному значению активности кислорода, общий вид которой предложен фирмой «Neraeus Elektro-Nite» и которая введена в прибор, однако параметры этой формулы фирмой не указываются. Наша задача – определить сущность и численные значения этих параметров.

Для измерения активности кислорода в металле используется формула:

$$a[\text{O}] = \exp(f_1 + f/T_2) \{ (\exp(f_3 + f_4/T))^{1/4} + (\exp(f_5 + f_6/T))^{1/4} \} \exp(f_7 E/T + f_8/T + f_9) - (\exp(f_3 + f_4/T))^{1/4} + f_{10}, \quad (1)$$

где  $E$  – ЭДС (EMF), мВ (mV);  $T$  – температура, К;  $f_1=8,2740200$ ;  $f_2=16486,3000$ ;  $f_3=56,2291000$ ;  $f_4=-171243,00$ ;  $f_5=18,6325000$ ;  $f_6=-86370,000$ ;  $f_7=11,6114000$ ;  $f_8=290,280000$ ;  $f_9=0$ ;  $f_{10}=0$ .

Для расчета содержания углерода в стали по измеренному значению активности кислорода используется формула:

$$\lg[\text{C}, \%] = f_1 + f_2/T + f_3 \lg a[\text{O}], \quad (2)$$

где  $T$  – температура, °C;  $a[\text{O}]$  – измеренное значение активности кислорода в металле, ppm;  $f_1=2,2360000$ ;  $f_2=-1303,0000$ ;  $f_3=-1,0000000$ .

Эмпирические коэффициенты предложены производителями и требуют корректировки для адаптации к условиям РУП «БМЗ», для чего используется набор статистических данных измерений и отборов проб. При проведении опытных плавов перед выпуском плавов из печи производили замер активности кислорода датчиком Celox и одновременно отбирали пробу металла для анализа на приборе ARL методом спектроскопии. Статистические данные обрабатывали методом регрессионного анализа с помощью редактора Excel персонального компьютера.

Зависимость содержания углерода от активности кислорода определяли по уравнению регрессии:

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2,$$

где  $Y = \lg[\text{C}, \%]$ ;  $X_1 = 1/T$ ;  $X_2 = \lg[a_0, \text{ppm}]$ .

Матрица исходных данных имеет вид

$Y = \lg[\text{C}, \%]$	$X_1 = 1/T$	$X_2 = \lg[a_0, \text{ppm}]$
$Y_1$	$X_{11}$	$X_{21}$
$Y_2$	$X_{12}$	$X_{22}$
...	...	...
$Y_n$	$X_{1n}$	$X_{2n}$

После обработки экспериментальных данных уравнение (2) принимает вид

$$\lg[\text{C}, \%] = 3,3784 - 3501,93/T - 0,9312 \lg a[\text{O}].$$

Коэффициент корреляции  $R=0,92$ .

**Расчеты количества алюминия, необходимого для присадки в ковш во время выпуска плавов из печи по измеренным значениям активности кислорода**

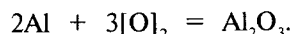
Количество алюминия по измеренному значению активности кислорода рассчитывали по формуле

$$M_{\text{Al}} = (k_1 a[\text{O}]_{\text{изм}}^{\text{ppm}} k_2 k_3) + (fk_4), \quad (3)$$

где  $k_1$  – коэффициент, учитывающий содержание алюминия в АВ-87:

$$k_1 = \frac{100}{88} = 1,14;$$

$k_2$  – коэффициент, учитывающий стехиометрическое соотношение алюминия и кислорода по уравнению реакции окисления:



Используя известные мольные массы реагентов, находим, что для связывания 1 кг кислорода необходимо 1,125 кг алюминия. Таким образом, коэффициент  $k_2$  определяем по формуле:

$$k_2 = \frac{10^{-4} M_{\text{Me}}}{100} \cdot 1,125 = 0,124, \quad (4)$$

где  $M_{\text{Me}} = 110\,000$  кг – масса металла в ковше (статистические данные за ноябрь 2005 г.).

Отсюда  $k_3$  учитывает влияние на активность кислорода других элементов, кроме алюминия, таких, как углерод, кремний и кислород, который численно равен коэффициенту активности кислорода, определяемому с учетом параметров взаимодействия:

$$\lg k_3 = \lg f[\text{O}] = e_{\text{O}}^{\text{O}}[\text{O}] + e_{\text{O}}^{\text{C}}[\text{C}] + e_{\text{O}}^{\text{Si}}[\text{Si}] + e_{\text{O}}^{\text{Mn}}[\text{Mn}] + e_{\text{O}}^{\text{Al}}[\text{Al}], \quad (5)$$

где  $e_{\text{O}}^{\text{O}}$ ,  $e_{\text{O}}^{\text{C}}$ ,  $e_{\text{O}}^{\text{Si}}$ ,  $e_{\text{O}}^{\text{Al}}$  – параметры взаимодействия [2]. Выбор параметров взаимодействия производится по табл. 2.16 [2] в соответствии со следующими принятыми условиями: после выпуска в ковш температура металла равна 1600°C, химический состав металла приведен ниже.

C	Si	Mn	Al
0,08	0,204	0,593	0,005

Примечание. Статистические данные по 458 плавкам стали Ст1сп, 1008 и других подобных марок.

Содержание кислорода принимаем равным 0,0100%, так как, по данным [5], оно соответствует равновесному содержанию алюминия в металле (0,003–0,005%) при отсутствии других раскислителей. Содержание кислорода рассчитывали по формуле:

$$[\% \text{O}] = \left( \frac{1}{[\% \text{Al}]^2 \gamma_{\text{Al}} k_{\text{Al-O}}} \right)^{1/3}, \quad (6)$$

где  $[\% \text{O}]$ ,  $[\% \text{Al}]$  – соответственно содержание общего кислорода и общего алюминия в стали, мас.%;  $\gamma_{\text{Al}}$  – коэффициент активности алюминия;  $k_{\text{Al-O}}$  – константа равновесия реакции раскисления алюминием.

После подстановки формула (5) принимает вид

$$\lg k_3 = (-0,20)[0,0100] + (-0,45)[0,129] + (-0,137)[0,204] + (-0,21)[0,593] + (-0,94)[0,005] = (-0,002) + (-0,05805) + (-0,0274) + (-0,1239) + (-0,0047) = -0,21605.$$

Отсюда

$$k_3 = 10^{(-0,21605)} = 0,60806,$$

$f$  – эмпирический коэффициент, найденный экспериментальным путем и равный  $-9,075$ .

Значение коэффициента  $k_4$  принимаем равным 1,66, т.е. 66% алюминия, присаженного в ковш, взаимодействует с растворенным в стали кислородом. Это значение определено по результатам анализа данных 13 плавков, раскисленных алюминием.

После подстановки расчетных параметров формула (1) имеет вид

$$kg - \text{Al} = (1,14a[\text{O}]_{\text{изм}}^{\text{ppm}} \cdot 0,124 \cdot 0,60806 + (-9,075) \cdot 1,66.$$

Необходимым условием при использовании данной методики определения содержания алюминия, который нужен для раскисления стали, является то, что замер окислительного потенциала кислорода производится непосредственно перед выпуском плавки из печи при выведенной из рабочей позиции кислородной фурмы и отключенной мощности [2, 7, 8]. Однако выполнение всех перечисленных условий влечет потерю времени, поэтому с определенной долей вероятности допускается проведение замера без прекращения работы печи, но время от момента замера до выключения не должно превышать 1–2 мин. Практический опыт показывает, что в этом случае достоверность измерений имеет приемлемый для технологии уровень.

Присадка большого количества алюминия 100–150 кг в условиях непрерывной разливки открытой струей может привести к затягиванию дозаторов и прекращению процесса разливки. В данном случае необходимо предусмотреть присадку модифицирующих материалов, способствующих переводу тугоплавких корундовых включений, осаждающихся на поверхности огнеупорных провоек, в жидкое состояние. В качестве наиболее эффективного модификатора на РУП «БМЗ» применяется силикокальций, который вводится в металл в виде порошкообразного наполнителя в стальной оболочке. Задача состоит в расчете количества силикокальция, необходимого для обеспечения разливаемости стали.

**Расчеты количества силикокальция, необходимого для модификации тугоплавких корундовых включений в конце внепечной обработки стали**

В основе принципа модифицирования неметаллических включений лежит перевод их из твердого состояния в жидкое, а также увеличение их размеров для облегчения процесса всплывания на поверхность расплава и ассимиляции их шлаком. Такой перевод возможен при изменении химического

состава включений. По данным [5], алюминаты кальция становятся жидкими, когда доля CaO в соединениях достигает 40–60%, что соответствует составу  $3CaO \cdot Al_2O_3$  и  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ . В диапазоне 45–55% CaO температура плавления соединений приближается к 1400°C. Задачей является рассчитать необходимое количество силикокальциевой проволоки для получения в стали соединений подобного состава. Для чего нужно знать количество и концентрацию оксида алюминия в стали. В таблице приведены значения содержаний алюминия общего и кислоторастворимого в стали реальных плавок, проведенных в ЭСПЦ-1.

**Распределение концентраций общего и свободного (кислоторастворимого) алюминия в стали опытных плавок**

Плавка	Параметр		
	[Al] <sub>общ</sub>	[Al] <sub>кисл</sub>	$\frac{[Al]_{кисл}}{[Al]_{общ}} \cdot 100\%$
1	0,0030	0,0011	37
2	0,0030	0,0015	50
3	0,0037	0,0011	30
4	0,0040	0,0012	30
5	0,0040	0,0012	30
6	0,0043	0,0012	28
7	0,0039	0,0011	28
8	0,0030	0,0011	37
9	0,0037	0,0010	27
10	0,0047	0,0013	28
Средние значения	0,0037	0,0012	32,5

Как видно из таблицы, соотношение кислоторастворимого и общего алюминия имеет довольно стабильное значение, поэтому для дальнейших расчетов вполне возможно воспользоваться средним арифметическим значением.

Необходимое количество силикокальциевой проволоки для модификации корундовых включений находим следующим образом.

Определяем массу корундовых включений в стали, для этого сначала находим концентрацию алюминия, связанного в оксиды:

$$[Al]_{окс} = [Al]_{общ} \cdot 0,675 \quad (7)$$

Затем, используя известные мольные массы элементов в формуле оксида алюминия, и зная массу металла в ковше, определяем массу ( $Al_2O_3$ ):

$$m_{(Al_2O_3)} = \frac{[Al]_{окс} \cdot 1,89M_{Me}}{100\%} \quad (8)$$

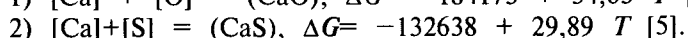
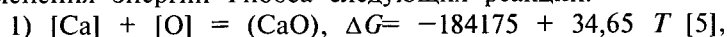
Так как наиболее благоприятный состав включений образуется при содержании CaO в составе включений 45–55%, соответственно содержание оксида алюминия будет составлять также 45–55%. Для расчета принимаем соотношение масс оксидов в составе включений 50:50. Тогда масса необходимого для модификации оксида кальция будет равна массе оксида алюминия:

$$m_{(Al_2O_3)} = m_{(CaO)} \quad (9)$$

Зная массу оксида кальция, найдем количество кальция, необходимого для образования оксида, используя известные мольные массы:

$$m_{Ca} = \frac{m_{(CaO)}}{1,4} \quad (9)$$

Известно, что кальций, кроме кислорода, имеет большое сродство к сере, а так как концентрации серы в стали довольно существенны (0,030–0,060% в ЭСПЦ-1), этим фактором нельзя пренебречь. Вероятность образования соединений кальция с серой возможно оценить с помощью уравнений для изменения энергии Гиббса следующих реакций:



Принимаем для обеих реакций температуру, равную 1823K (1550°C). Тогда для реакции 1  $\Delta G = -121008,05$ ; для реакции 2  $\Delta G = -78148,53$ , т.е.  $\Delta G_2 = 0,65\Delta G_1$ , соответственно и вероятность образования сульфида кальция во столько же раз меньше вероятности образования оксида, следовательно, количество кальция, вводимого для модификации корундовых включений, следует увеличить во столько же раз. Тогда формула (9) примет вид

$$m_{\text{CaI}} = \frac{m_{(\text{CaO})}}{1,4 \cdot 0,65} \quad (10)$$

Отсюда массовый расход силикокальциевой проволоки находим следующим образом:

$$m_{(\text{SiCa})}^{\text{пров}} = \frac{m_{\text{CaI}}}{[\text{Ca}]_{\text{наполн}} k_{\text{нап}}}, \quad (11)$$

где  $[\text{Ca}]_{\text{наполн}} = 0,3$  – массовая доля кальция в наполнителе;  $k_{\text{нап}} = 0,51$  – коэффициент наполнения проволоки.

Соответственно длину проволоки определим по выражению:

$$L = \frac{m_{(\text{SiCa})}^{\text{пров}}}{m_{\text{метр}}^{\text{пров}}}, \quad (12)$$

где  $m_{\text{метр}}^{\text{пров}} = 0,4$  – масса 1 пог. м проволоки, кг/м.

Из анализа выражений (7)–(12) видно, что в реальных условиях два показателя будут иметь переменные значения: это масса металла в ковше и концентрация алюминия в металле. В связи с этим расчет необходимого количества силикокальциевой проволоки должен производиться на каждой плавке в зависимости от конкретных условий. Объединяя указанные выражения, получаем конечные расчетные формулы, которые и были использованы при проведении опытных плавков:

при содержании  $[\text{Al}] \leq 0,005\%$   $L_{\text{SiCa}} = 1,13M_{\text{ме}}$  (13)

при содержании  $[\text{Al}] = 0,006\%$   $L_{\text{SiCa}} = 1,35M_{\text{ме}}$  (14)

при содержании  $[\text{Al}] = 0,007\%$   $L_{\text{SiCa}} = 1,60M_{\text{ме}}$  (15)

при содержании  $[\text{Al}] = 0,008\%$   $L_{\text{SiCa}} = 1,83M_{\text{ме}}$  (16)

### Результаты применения разработанной технологии

По результатам проведенных опытных плавков с использованием разработанной технологии получены следующие результаты.

1. Время плавки под током ниже, чем общее и составило соответственно 45 мин (на сравнительных 48 мин) и 76 мин (на сравнительных 77 мин) на опытных плавках. Данный факт можно объяснить тем, что экспресс-информация о содержании углерода и активного кислорода дает возможность выпускать плавки без отбора дополнительной пробы.

2. Выход годного на опытных плавках выше и составил 98,3% (на сравнительных 97,1%), что объясняется лучшей разливаемостью стали из-за более полной модификации корундовых включений, приводящих к затягиванию дозаторов. При проведении опытных плавков зарастания дозаторов и повышенного шлаковыделения в кристаллизаторе не зафиксировано.

3. Расход алюминия на опытных плавках выше и составил 39 кг (на сравнительных 28 кг), что говорит о возможности более полного связывания свободного кислорода при отсутствии опасности затягивания дозаторов во время разливки.

4. Расход силикокальциевой проволоки на опытных плавках ниже и составил 43 кг (на сравнительных 45 кг), что объясняется оптимизацией присадки проволоки в зависимости от содержания алюминия в пробах. Однако следует отметить, что по мере отработки технологии расход силикокальция должен увеличиться, так как преимущества данной методики позволят более смело работать с алюминием и шлакораскисляющей смесью на основе алюминия, что в целом окажет положительное влияние на качество непрерывной заготовки.

### Литература

1. Якшук Д.С., Терлецкий С.В., Паршиков А.Н. Технология выплавки стали в ДСП с контролем активности кислорода в металле // *Сталь*. С. 36–37.
2. Рыжонков Д.И., Падерин С.Н., Серов Г.В. Твердые электролиты в металлургии. М.: Металлургия, 1992.
3. Шебанич Э.Н., Ларионов А.А., Небога Б.В. и др. Использование системы определения активности кислорода при производстве стали 08Ю // *Материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Производство стали в XXI веке. Прогноз, процессы, технологии, экология»*. Киев, 2000.
4. Руководство по эксплуатации прибора «Multi-Lab Celox».
5. Айзатулов Р.С., Харлашин П.С., Протопопов Е.В., Назюта Л.Ю. Теоретические основы сталеплавильных процессов. М.: МИСИС, 2004.
6. Дюдкин Д.А., Бать С.Ю., Гринберг С.Е. и др. Внепечная обработка расплава порошковыми проволоками. Донецк: Юго-Восток, 2002.
7. Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. и др. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1989.
8. Линчевский Б.В. Теория металлургического эксперимента. М.: Металлургия, 1992.