

**В.Ф.Поляков, Л.Г.Тубольцев, В.П.Корченко,
С.И.Семыкин, Н.И.Падун**

**АНАЛИЗ НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО УМЕНЬШЕНИЮ
СОДЕРЖАНИЯ ГАЗОВ В ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ РАСПЛАВАХ
ПРИ ВЫПЛАВКЕ В КОНВЕРТЕРЕ**

Целью работы является анализ научно-обоснованных подходов и технологических решений по дальнейшему совершенствованию технологии выплавки стали, обеспечивающих снижение содержания газов в железоуглеродистых расплавах. На базе известных литературных источников рассмотрены подходы к изучению характера растворения газов в железоуглеродистых расплавах и разработке эффективных способов уменьшения уровня газонасыщенности. Результаты исследования предполагают использовать для выявления возможности целенаправленного изменения технологии конвертерного передела с целью разработки перспективных технических решений по производству металлопродукции с улучшенным комплексом свойств.

технология выплавки стали, железоуглеродистые расплавы, растворение газов, мероприятия

Среди металлургов и потребителей металлопродукции существует единое понимание того, что газы в стали, за исключением ряда особых случаев по обеспечению рационального содержания азота, являются вредными примесями. Наряду с постоянным увеличением требований к качеству металла возникает необходимость усиления внимания к вопросам снижения газонасыщенности. Помимо ранее известных причин, определяющих актуальность мер по уменьшению газонасыщенности, появились новые основания, в частности необходимость эксплуатации оборудования в сложных условиях, в том числе при наличии сероводородных сред (буровые платформы, специализированное технологическое оборудование).

К числу основных газов, содержащихся в железоуглеродистых композициях, относятся кислород, водород и азот. Концентрация этих газов в стали существенно влияет на её качество, что определяет необходимость принятия системных мер по уменьшению их содержания на всех этапах сталеплавильного передела [1]. Содержание газов и неметаллических включений тесно связано между собой. В частности, наличие в металле примесей, обладающих большим сродством к кислороду и азоту, ведет к образованию химических соединений – окислов и нитридов. Азот в металле находится в виде нитридов, а весь кислород входит в состав оксидных включений. Водород, растворенный в металле, является причиной появления таких опасных дефектов, как флокены и нарушения плотности [2].

Растворение азота в стали может привести к хрупкости в связи с наличием в металле микроскопических пор от выделившегося газа, а также в результате формирования неметаллических включений (нитридов) наиболее неблагоприятного вида [3]. Вредное воздействие кислорода на качество стали проявляется его участием в образовании неметаллических включений с находящимися в металле элементами (алюминий, кремний, марганец, сера).

Разработка мероприятий по снижению содержания газов в металлах требует, прежде всего, знания источников их поступления на этапе выплавки и последующих стадиях процесса (выпуск расплава из сталеплавильного агрегата, выдержка в ковше, внеагрегатная обработка металла, процесс его разливки). Применяемые в мировой практике меры снижения содержания газов в стали носят, в первую очередь, технологический характер. Они направлены, прежде всего, на предотвращение попадания газов с шихтовыми и шлакообразующими материалами, а также с дутьем (азот) на всех этапах выплавки металла, начиная с доменного производства и заканчивая доводкой металла на агрегатах внепечной обработки и разливкой. В частности, проведенный авторами анализ результатов плавки (бессемеровский, томассовский и кислородно-конвертерный процессы) позволил установить, что содержание азота в выплавляемой стали зависит от концентрации азота в дутье (рис.1).

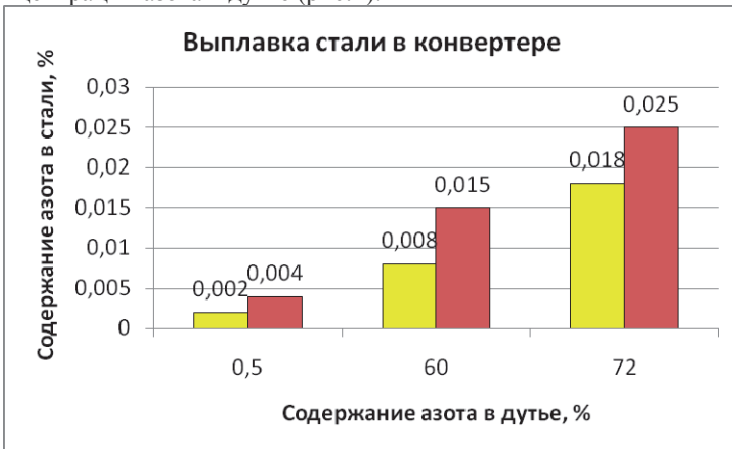


Рис.1. Содержание азота в стали при его различном содержании в дутье конвертера.

Особо повышенная растворимость азота наблюдается при низких его содержаниях в металле, что требует внимания к этому явлению в случае кислородно-конвертерной плавки, когда содержание азота в дутье снижено до минимума (рис.2).

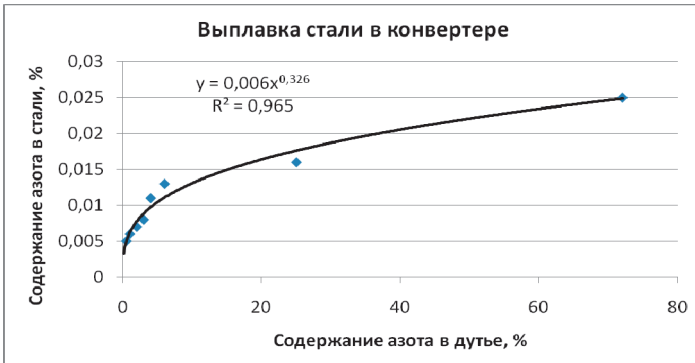


Рис.2. Содержание азота в стали при различном его содержании в дутье конвертера.

Технологически используемые мероприятия могут быть разделены на две основные группы:

- уменьшение количества газов, вносимых в расплав, в частности: использование чугуна с пониженной газонасыщенностью, применение хорошо обожженной извести; прокаливание раскислителей и ферросплавов; продувка кислородом повышенной чистоты с низким содержанием азота и тому подобное;

- удаление газов из расплава путем: исключения случаев обнажения жидкого металла от шлакового расплава; обеспечения рационального режима продувки в сталеплавильном агрегате; защиты металла от контакта с атмосферой на всех стадиях производства и т.д.

Однако, производственный опыт свидетельствует, что использование этих средств не позволяет в полной мере обеспечить современные требования по содержанию газов в стали. Поэтому мировая практика, не отвергая охарактеризованных выше мероприятий, пошла путем использования операции вакуумирования, которая является наиболее мощным средством снижения газонасыщенности металла и, как следствие, содержания в нем неметаллических включений. Вакууматорами оборудованы практически все сталеплавильные цехи зарубежных предприятий, производящих сталь для изготовления качественной металлопродукции. В то же время, все известные варианты вакуумирования (в ковше, порционное, циркуляционное) связаны со значительными объемами капитальных затрат, высокой стоимостью технологических операций, потерей температуры расплава, удлинением цикла обработки и значительными материальными затратами (электроэнергия, нейтральный газ, специальные высокостойкие огнеупоры и т.д.). При этом следует учесть, что использование дополнительной операции вакуумирования вызывает необходимость повышения температуры металла на выпуске из сталеплавильного агрегата, что требует повышения количества чугуна в шихте, увеличения расхода огнеупоров и,

что наиболее важно, уменьшения первоначального уровня содержания газов в стали. Необходимость поиска новых путей и технологий определяется еще и тем, что использование известного и в целом достаточно эффективного способа удаления газов из металла путем его вакуумирования является весьма затратным мероприятием и зачастую не может быть реализовано в действующих цехах из-за отсутствия свободных площадей. Кроме того, он является недостаточно действенным в отношении азота в силу объективных причин, связанных с особенностями физических характеристик этого газа, в частности с его низкой скоростью диффузии.

Изложенное выше определяет необходимость исследования других средств снижения газонасыщенности стали, свободных от указанных выше недостатков. Подлежащие разработке новые способы снижения концентрации газов в стали в реальных условиях призваны обеспечить снижение исходного перед вакуумированием содержания газов, длительность вакуумирования и снизить затраты на эту операцию, а в обоснованных случаях даже отказаться от операций вакуумирования, что представляется вполне вероятным при производстве определенных марок стали. В любой ситуации (при наличии или отсутствии в цехах вакууматоров) роль новых методов снижения газонасыщенности будет заключаться в улучшении качества металла как в отношении дефектов поверхности и структуры заготовок, так и в повышении физико-химических, технологических и эксплуатационных характеристик готового проката.

В литературных источниках, касающихся кислородно-конвертерного процесса [4-9] и основного его варианта (продувки кислородом только сверху), на базе производственных данных и традиционно применяемых приемов формулируются достаточно многочисленные рекомендации по снижению содержания газов в стали.

На основании известных литературных данных и ранее выполненных авторами собственных исследований определены следующие теоретические положения и параметры кислородно-конвертерного процесса, влияющие на уровень газонасыщенности в стали:

показано влияние нарушений в ходе доменной плавки на концентрацию азота в чугунах. В частности, содержание азота в чугунах увеличивается при более холодном ходе плавки и при снижении содержания суммы углерода и кремния в расплаве;

показано, что при конвертировании степень газонасыщения определяется воздействием изменяющегося содержания компонентов в нем на активность растворенного в металле кислорода;

на газосодержание в стали оказывает влияние содержание газов (азот, водород) в раскислителях и легирующих элементах;

до тех пор пока в ванне имеется достаточно высокое содержание углерода и увеличение интенсивности продувки сопровождается повышением скорости его окисления, рост интенсивности приводит к снижению насыщенности расплава азотом и водородом;

различные этапы плавки обладают различной способностью к газонасыщению жидкого металла [7];

в ходе доводки при малой скорости окисления углерода скорость переноса водорода через шлак определяется физическим сопротивлением самого шлака и зависит от его вязкости и толщины. Влияние химического состава шлака проявляется через величину его вязкости;

из всех стадий процесса растворения газов в металле выделяются в качестве ведущих внешнедиффузионная (подвод газа) и внутридиффузионная составляющие (массоперенос в металле) [8,9]. В отдельных случаях лимитирующим является адсорбционно-кинетическое звено (адсорбция на поверхности расплава) и переход через граничный слой, что заставляет дифференцировать мероприятия по дегазации.

К общим положениям, касающимся водорода относится утверждение о наличии его в расплаве в виде протона H^+ , т.е. электроразряженной частицы, а также о различном влиянии широкого круга компонентов расплава на его растворение. Представляет интерес мнение о том, что в шлаке водород может содержаться в виде гидроксида OH^- и при интенсивном перемешивании металла и шлака из-за плохой организации струи при выпуске содержание водорода в металле может увеличиваться. Продуктивным, но не нашедшим пока убедительного отражения в литературе, представляется принципиальное утверждение о возможности уменьшения содержания водорода, находящегося в виде H^+ или OH^- путем электрического воздействия.

Во многих работах подтверждается, что если даже каждый из вышеуказанных факторов увеличивает газонасыщенность в небольшой степени, их интегральное влияние может быть весьма существенным и опасным [8]. К конкретным мероприятиям по снижению газонасыщенности, предназначенным для реализации в промышленной практике, можно отнести следующие:

учет количества дувяемого в доменную печь природного газа и мазута, поскольку их применение способствует повышению концентрации водорода в чугуне;

исключение чрезмерного перегрева металла. В монографиях [8,9] указывается на резкое повышение растворимости азота с ростом температуры расплава, что служит однозначным предупреждением о нежелательности неоправданного перегрева расплава на любой стадии его обработки;

отказ в возможных случаях от науглероживания в ковше; защита поверхности жидкого металла при разливке [4]. Обращают внимание на разработку специальных мер, к которым относятся, в частности, предотвращение оголения зеркала металла, регламентация режима подачи продувочных газов и т.д. При этом, рекомендуется более ранняя наводка шлака в ковш при выпуске в него металла для прикрытия зеркала, причем это положение относят не только к основному, но и к промежуточному

ковшу. Наряду с этим мероприятием можно использовать для изоляции зеркала подачу аргона [6];

снижение содержания азота в шихтовых материалах, повышение степени чистоты кислородного дутья, повышение чистоты по газам всех используемых при конвертерной плавке материалов, что ранее не имело такой степени актуальности [6];

регламентация по времени ввода извести в конвертер, так как при её позднем вводе выделяющийся из неё водород не подвергается вымывающему воздействию выделяющихся из ванны пузырей CO;

учет качества металлолома, регламентация использования в качестве тяжелой шихты головной обрезки слитков, в том числе непрерывных, поскольку в них при кристаллизации выделяется повышенное количество водорода и азота, снижение доли шихты со ржавчиной и стружкой;

соблюдение надлежащих сроков и условий хранения металлолома (чему зачастую вообще не уделяется должного внимания), поскольку в металлошихте мелких фракций, особенно покрытых ржавчиной, может наблюдаться повышенное содержание водорода [8];

использование продувки в режиме заглубленной струи [6], что может существенно снижать газонасыщение вследствие уменьшения подсоса воздуха;

строгая регламентация содержания влаги в продувочных газах для снижения содержания водорода;

учет возможностей дутьевого режима. Предлагается осуществлять продувку с переменной по ходу плавки интенсивностью [6];

учет влияния химсостава шлака на содержание в нем газов. В частности, отмечается отрицательное влияние повышения основности шлака на содержание водорода.

К этим мероприятиям по снижению газонасыщенности следует добавить:

последовательный выпуск металла и шлака, ограничивающий их перемешивание;

повышение вязкости шлака перед выпуском, например, путем присадки доломита с целью уменьшения поглощения газов шлаковой фазой;

тщательное просушивание и прокаливание желобов и ковшей, промывка ковшей с новой футеровкой металлом плавков менее ответственного назначения;

сокращение свободной поверхности контакта струи металла с атмосферой, в т.ч. при выпуске.

Важным с позиции снижения содержания азота является учет следующих положений:

повышение поглотительной способности азота металлом по мере снижения содержания углерода в расплаве;

использование возможности уменьшения содержания азота в металле при микролегировании титаном и цирконием путем создании условий для всплывания образующихся при этом нитридов.

Обсуждая в целом перспективную операцию дегазации металла с помощью продувки его инертным газом, в литературе обращается внимание на снижение при этом температуры расплава (на 2,5–4,5 °С/мин против 0,5–1°С/мин без продувки). Поэтому возникает необходимость в специальных эффективных мерах для снижения теплопотерь при проведении операции. Вторичное окисление происходит не только вследствие воздействия атмосферы, но и благодаря взаимодействию металла с печным шлаком. Поэтому использование такого мероприятия как изоляция зеркала металла в основном и промежуточном ковшах, а также в кристаллизаторе или в изложнице, должно обеспечивать предупреждение чрезмерного охлаждения, например, благодаря выбору рациональных составов и обеспечению высоких теплоизолирующих свойств изолирующих смесей либо повышению теплосодержания расплава.

В результате контакта жидкого металла с атмосферой в нем одновременно увеличивается содержание не только кислорода, но и азота и водорода, что требует особого внимания к предотвращению этого явления. В этой связи уделяется существенное внимание вопросам насыщения металла газами, особенно азотом, при выпуске стали из агрегата.

Говоря о путях снижения газонасыщенности стали за счет ввода различных материалов В.И.Явойский [1] отмечает, что наличие в металле в значительных количествах таких компонентов как хром, титан, ванадий способствует обогащению металла, в частности, азотом и кислородом, особенно в условиях интенсивного перемешивания расплава (например, в процессе выпуска из агрегата), что требует специальных мер по уменьшению степени развития этого явления.

При обсуждении возможности связывания газов путем присадки различных элементов в литературе по существу выделяются лишь редкоземельные элементы, поскольку их преимуществом перед другими гидрообразующими является проявление химической связи при более высоких температурах. При этом, однако, следует учитывать, что расход их должен быть достаточным для решения данной задачи, т.е. заведомо превышать количество, расходуемое на раскисление и десульфурацию.

В отношении использования новых методов дегазации следует указать на обнаруженный эффект газовыделения при использовании в лабораторных условиях электрического воздействия на расплав. Выполняемые на протяжении ряда лет в ИЧМ исследования относительно действия низковольтного электрического потенциала на железоуглеродистый расплав свидетельствуют о потенциальных возможностях этого способа в плане снижения газонасыщенности металла. Научной основой использования этого способа для решения поставленной задачи являются известные из теории предпосылки о том, что растворенные в жидком металле газы пол-

ностью или частично находятся не в виде атомов, а в форме ионов. Выполненные сотрудниками ИЧМ в лабораторных условиях предварительные эксперименты свидетельствуют о возможности существенного снижения содержания H_2 , N_2 и O_2 в металле массового производства. Использование технологий с электрическим воздействием на расплав обуславливают возможность в ряде случаев или вовсе отказаться от операции вакуумирования, или сократить ее продолжительность с соответствующим снижением материальных и энергетических затрат.

Другим направлением снижения газонасыщенности металла может быть замена применяемой в Украине продувки расплава кислородом через верхнюю фурму на комбинированную продувку с подачей кислорода сверху и нейтрального газа (или кислорода) через донные фурмы. Развитие процессов комбинированной продувки стали в конвертерах показало принципиальную возможность снижения содержания газов, однако конкретные параметры такой технологии по снижению газонасыщенности в литературе не приводятся, что подтверждает необходимость продолжения исследований в данном направлении. Авторами на лабораторном оборудовании проведены предварительные исследовательские плавки по указанным вариантам, которые свидетельствуют о целесообразности продолжения исследований в этом направлении для решения вопросов снижения уровня газонасыщенности стали. При этом все возрастающие современные требования к служебным, технологическим и механическим свойствам стали требуют теоретического обоснования различных методов дегазации жидкой стали.

В целом, обобщенный литературный анализ свидетельствует об отсутствии универсальных или даже наиболее эффективных средств, которые в результате только их индивидуального применения могут обеспечить снижение содержания газа до уровня предъявляемых требований. Обращает на себя внимание то, что суммарное воздействие большого числа факторов может оказать значительное неблагоприятное влияние на газонасыщенность даже тогда, когда индивидуальное воздействие каждого из факторов незначительно.

Многие вопросы снижения содержания газов в металле являются не до конца разрешенными. В систематизированном изложении к ним можно отнести: подбор шихтовых материалов с пониженным содержанием газов или газообразующих составляющих; прокаливание всех шлакообразующих, окислителей, легирующих и раскислителей; хранение до плавки всех гигроскопичных материалов в условиях, предотвращающих их насыщение влагой, в частности в специальных контейнерах при положительном давлении газа; возможное понижение парциального давления водяного пара в полости агрегата и предотвращение случаев прямого попадания воды; проведение интенсивного окисления углерода; выбор оптимального режима плавки, в первую очередь продувки и шлакообразования, особенно в периоды малоинтенсивного кипения ванны.

К направлениям научных исследований, которые необходимы для совершенствования процесса производства стали с низким содержанием газов можно отнести:

изыскание дополнительных путей снижения содержания газов, в том числе азота, в связи с современными тенденциями по использованию в доменных печах различных углеродсодержащих твердых, жидких или газообразных материалов;

необходимость изучения взаимосвязанного влияния шлакового и дутьевого режимов, в частности при работе с высоким расположением фурмы над уровнем спокойной ванны, особенно в случаях оголения металла при свертывании шлака и низком положении фурмы;

целесообразность анализа и оценки значимости различных мер по снижению содержания газов для выявления количественных показателей влияния различных технологических факторов и шихтовых условий на увеличение концентрации газов в металле.

Данные аналитического обзора и их анализ показывают, что наряду с традиционными источниками поступления газов в сталь, действие которых осуществляется в течение всех периодов существования металлургического (в данном случае – конвертерного способа) производства, в последнее время появились новые источники, связанные с усовершенствованием существующих, а также разработкой и применением новых вариантов технологии.

Рассмотрение перечня и влияния традиционных источников газонасыщения свидетельствует о том, что их количество и значимость с развитием техники и технологии не только не уменьшились, а в ряде случаев даже возросли. Причиной этого является как нестабильность сырьевых составляющих передела, так и снижение уровня технологической дисциплины на основных производственных участках. Возникновение новых источников газонасыщения металла объективно связано с внедрением новых технологических приемов и операций (применение комбинированной продувки, предусматривающей подачу в металл водородсодержащих газов или азота; использование в качестве газоносителя азота при внедоменной десульфурации чугуна; раздувка шлака азотом с целью увеличения длительности работы огнеупорной футеровки; применение для снижения удельного расхода чугуна твердых или газообразных углеводородов и т.п.)

Как свидетельствует выполненный анализ, металлургической наукой и практикой определено весьма значительное количество мероприятий по снижению содержания водорода, азота и кислорода в металле на тех стадиях его производства, когда он находится в жидком состоянии. Эти мероприятия охватывают все этапы, начиная от шихтовки плавки, подготовки жидкого чугуна и металлелома, и заканчивая вакуумированием расплава. Однако отсутствие универсального способа обеспечения требуемых современной практикой нормативов по содержанию газов, позволяет

сделать вывод, во-первых, о необходимости комплексного использования результатов выполненных ранее разработок, и, во-вторых, о целесообразности создания новых методов снижения газонасыщенности, которые бы характеризовались высокой эффективностью и отсутствием серьезных отрицательных последствий их реализации.

1. Явойский В.И., Явойский А.В. Научные основы современных процессов производства стали. – М.:Металлургия, 1987. – 184 с.
2. Лакомский В.И., Явойский В.И. Газы в чугунах. – Киев: Государственное издательство технической литературы УССР, 1959. – 168 с.
3. Семькин С.И., Поляков В.Ф., Семькина Е.В., Кияшко Т.С., Семькина А.С. Сопоставление эффективности рафинирования металла в конвертере и сталеразливочном ковше при наложении электрического потенциала //Сб. тр. ИЧМ. Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – Вып.18. – 2009. – С.134–139.
4. Старов Р.В., Нагорских В.А. Производство стали в конвертерах (пособие подручному сталевару). – К.: Техніка, 1987. – 167 с., ил. – Библиогр.: С. 165.
5. Кислородно-конвертерный процесс. Квитко М.П., Афанасьев С.Г. М., "Металлургия", 1974. – 343 с.
6. Теория продувки сталеплавильной ванны. Явойский В.И., Дорофеев Г.А., Повх Л.М., "Металлургия", 1974. – 496 с.
7. Физико-химические основы сталеплавильных процессов. Борнацкий И.И., М., "Металлургия", 1974. – 320 с.
8. Конвертерное производство стали. Дои Дзе. Перев. С японск. – Изд-во "Металлургия", 1971. – 296.
9. Металлургия стали. Кудрин В.А. Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1989. – 560 с.

*Статья рекомендована к печати
докт.техн.наук, профессор Э.В.Приходько*

В.Ф.Поляков, Л.Г.Тубольцев, В.П.Корченко, С.І.Семикін, Н.І.Падун

Аналіз науково-технологічних рішень щодо зниження вмісту газів у залізвуглецевих розплавах при виплавленні в конвертері

Метою роботи є аналіз науково-обґрунтованих підходів і технологічних рішень щодо подальшого вдосконалення технології виплавки сталі, що забезпечують зниження вмісту газів у залізвуглецевих розплавах. На базі відомих літературних джерел розглянуто підходи до вивчення характеру розчинення газів в залізвуглецевих розплавах і розробки ефективних способів зменшення рівня газонасиченості. Результати дослідження передбачається використовувати для виявлення можливості цілеспрямованої зміни технології конвертерного переділу з метою розробки перспективних технічних рішень для виробництва металопродукції з поліпшеним комплексом властивостей.