

*д.т.н. Сафонов В.М.*  
*(ГВУЗ «ДонНТУ», г. Донецк, Украина, wmsafonov@gmail.com),*  
*д.т.н. Смирнов А.Н.*  
*(ГВУЗ «ДонНТУ», г. Донецк, Украина, smirnov@telenet.dn.ua),*  
*Проскуренко Д.В.*  
*(ГВУЗ «ДонНТУ», г. Донецк, Украина, proskurenko2008@yandex.ru),*

## **ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ВТОРИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В АГРЕГАТЕ КОВШ-ПЕЧЬ**

*Згідно з отриманими результатами швидкість вторинного окислення розчиненого в сталі алюмінію від інтенсивності продувки у 300-т сталерозливному ковші різко підвищується із підвищенням витрати газу вище 0,6 - 0,75 м<sup>3</sup>/хв. Результати дозволили уточнити механізм вторинного окислення алюмінію, що має практичне значення для управління цим процесом на АКП.*

**Ключові слова:** *ківш-піч, продувка, алюміній, механізм вторинного окислення, міжфазна межа «шлак-метал».*

*Согласно полученным результатам скорость вторичного окисления растворенного в стали алюминия от интенсивности продувки в 300-т сталеразливочном ковше, резко увеличивается с увеличением расхода газа выше 0,6 - 0,75 м<sup>3</sup>/мин. Результаты позволили уточнить механизм вторичного окисления алюминия, что имеет практическое значение для управления этим процессом на АКП.*

**Ключевые слова:** *ковш-печь, продувка, алюминий, механизм вторичного окисления, межфазная граница «шлак-металл».*

Важная задача внепечной обработки на агрегате ковш-печь (АКП) – получить жидкую сталь с низким содержанием неметаллических включений (НВ), присутствие которых в готовом изделии отрицательно влияет на прочностные его свойства. Удаление НВ из расплава естественным путем сильно зависит от их морфологии, особенно при всплывании мелких (менее 20 мкм) частиц оксида алюминия дендритной структуры.

Морфология включений оксида алюминия зависит от степени перенасыщения расплава  $\sigma$ , которая в случае гомогенного зарождения в ванне ковша выражается уравнением (1) [1]

$$\sigma = \frac{-RT \ln(a_{[O]}^3 \cdot a_{[Al]}^2) + \Delta G_{Al_2O_3}^0}{\Delta G_{Al_2O_3}^0}, \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура;

$a_{[O]}$  и  $a_{[Al]}$  – активность кислорода и алюминия в жидкой стали;

$\Delta G_{Al_2O_3}^0$  – изменение энергии Гиббса при образовании оксида алюминия (для стандартного состояния).

Из выражения (1) можно полагать, что при повторной присадке алюминия в ковш, для компенсации его потерь (угара) произойдет локальное увеличение степени перенасыщения расплава с образованием НВ дендритной формы. Поэтому важно не допускать чрезмерного вторичного его окисления.

По результатам исследований [2, 3] известно, что скорость вторичного окисления алюминия тем выше, чем больше его концентрация в металле и окисленность шлака. В случае перемешивания фронт вторичного его окисления расположен вдоль межфазных границ со шлаком, атмосферой рабочего пространства и футеровкой АКП. Поэтому важно знать влияние интенсивности перемешивания расплава на кинетику вторичного окисления, содержащегося в нем алюминия, с целью выбора оптимального режима продувки расплава в ковше.

Выбор оптимального режима продувки для минимальной скорости угара, рационально осуществлять на основании механизма процесса. Согласно исследованию [4], механизм окисления состоит из следующих последовательных стадий: подвод кислорода к металлическому расплаву; его дальнейший массоперенос в расплав через границу раздела фаз; химическое взаимодействие; рост оксидной фазы (кристаллический рост и/или агломерация); дальнейшая агломерация в макровключения. Однако, представленный механизм не определяет роль перемешивания в этом процессе.

Основной целью исследования было определить зависимость скорости вторичного окисления алюминия на АКП от интенсивности продувки, содержания растворенного в стали раскислителя и степени окисленности шлака.

Достижение поставленной цели осуществляли в промышленных условиях кислородно-конвертерного цеха в отделении внепечной обработки стали на 300-т АКП ПАО «Алчевский металлургический комбинат». Ванна металла в ковше высотой 4,74 м и верхним диаметром 3,81 м перемешивалась агроном. Инертный газ вдувался двумя донными продувочными устройствами общим расходом от 0,2 до 1,2 м<sup>3</sup>/мин.

Толщина шлакового слоя в ковше составляла около 80 - 100 мм, что соответствует количеству шлака – 3,5 - 4 т. Температура ванны расплава находилась в пределах 1550 - 1580°С.

Сущность методики состояла в том, чтобы при определенных значениях расхода инертного газа, по данным химического анализа проб металла, определить количество окисляющегося в стали алюминия в течение определенного интервала времени. Отношение разности содержания алюминия между отбираемыми пробами металла к интервалу времени между ними было положено в основу расчета скорости его вторичного окисления. Средний химический состав проб металла представлен в таблице 1, а шлака в таблице 2.

Таблица 1 – Средний химический состав проб металла

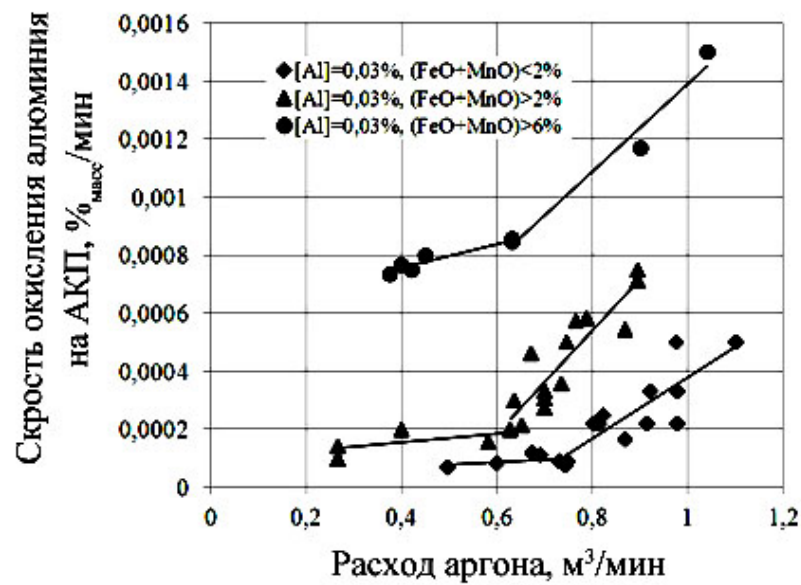
Пределы содержания химических элементов в стали, %							
C	Mn	Si	S	P	Cr	Cu	Al
0,1-0,2	0,5-1,5	0,1-0,2	0,008-0,01	0,01-0,015	0,02-0,04	0,01-0,02	0,03-0,04

Таблица 2 – Средний химический состав проб шлака

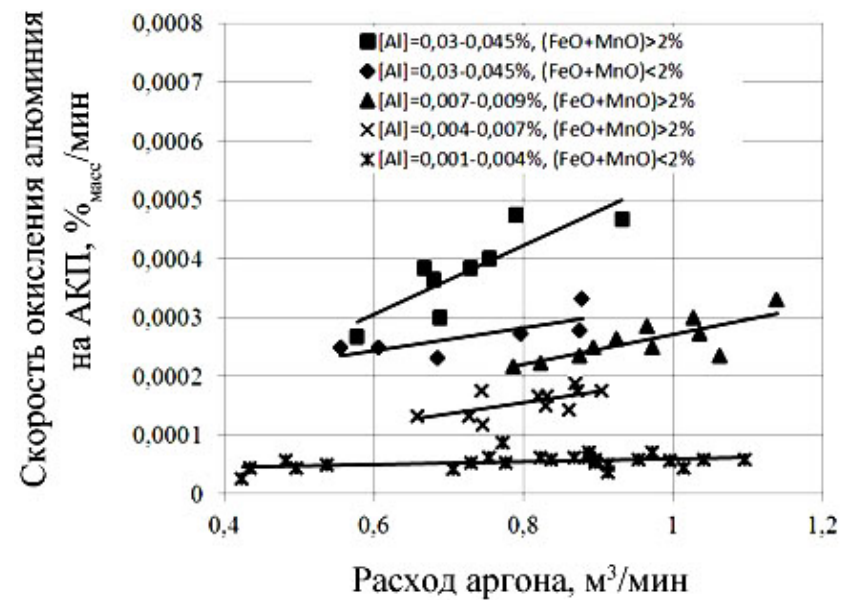
Пределы содержания компонентов шлака*, %						$\eta$ , Па·с
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO+MnO	
4-15	25-35	40-55	5-10	0,01-0,05	от 0,5 до более 6	0,15-0,25

\*Основность шлака: 1,5 - 2

Пробы отбирали после предварительного ввода в расплав алюминия. Интервал пробоотбора в большинстве случаев составлял 10 - 22 мин. При этом около половины полученных результатов относятся к условию, когда в интервале времени между отбираемыми пробами производилась присадка кремнийсодержащих ферросплавов, но без дополнительного ввода алюминия. Дальнейшая обработка полученных данных производилась отдельно для двух условий эксперимента: при дополнительном вводе ферросплавов в период между отбираемыми пробами и при отсутствии такового. Зависимость изменения скорости вторичного окисления растворенного в стали алюминия от расхода инертного газа при разных условиях эксперимента представлена на рисунке 1.



а)



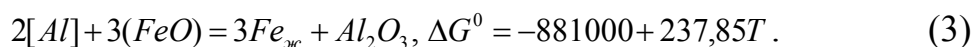
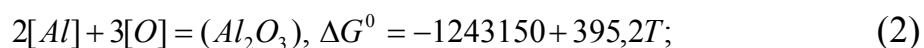
б)

Рисунок 1 – Зависимость скорости вторичного окисления алюминия в 300-т ковше от расхода инертного газа:  
а – без дополнительной присадки ферросплавов; б – при дополнительном вводе ферросплавов

В результате обработки промышленных экспериментальных данных установлено, что скорость вторичного окисления алюминия на АКП зависит от его концентрации в стали, общего содержания оксидов марганца и железа в шлаке, а также интенсивности перемешивания ванны металла. Графическая зависимость, представленная на рисунке 1 (а), указывает на то, что скорость угара алюминия изменяется от количества вдуваемого газа определенным образом, т.е. существенно увеличивается при превышении некоторого критического значения, которое для 300-т ковша с соотношением  $H/D=1,25$  находится в диапазоне  $0,6 - 0,75 \text{ м}^3/\text{мин}$ . При этом, такая зависимость от расхода вдуваемого газа соответствует ванне расплава с концентрацией алюминия более  $0,004\%$ .

Увеличение содержания оксидов железа и марганца увеличивает скорость окисления алюминия при любом его содержании в металле и расходе инертного газа. Сравнивая между собой зависимости (а) и (б) на рисунке 1 при одинаковых условиях, можно полагать, что ввод ферросплавов не оказывал влияния на скорость вторичного окисления алюминия.

Реакцию раскисления стали алюминием принято представлять выражением (2), а шлака выражением (3)



В работе [5] отмечается, что во время перемешивания раскисленной стали 08Ю на установке доводки стали (350-т ковш) продувкой инертным газом на поверхности контакта жидкого металла с атмосферой существует постоянный поток кислорода в металл, который приводит к вторичному окислению стали. Расчетным путем, на основании уравнений баланса массы компонентов шлака, установлено, что потоку кислорода из атмосферы к свободной поверхности зеркала металла принадлежит  $66 \pm 12\%$  от общего поступления окислителя в расплав. Однако, если учитывать, что вторичное окисление стали из рабочего пространства АКП должно сопровождать одновременно и увеличением концентрации азота, то по данным работ [2, 6] содержание его (азота) в ванне металла остается практически неизменным. Поэтому авторы работы [2] полагают, что поток инертного газа, выходящего из ванны, защищает зеркало металла от влияния атмосферы. В таком случае, вторичное окисление растворенного в стали алюминия происходит преимущественно шлаковой фазой и имеет следующее теоретическое и практическое обоснование.

Известно, что взаимодействие кислорода или воздуха с металлом в любом случае начинается с адсорбции окислителя. Дальнейший ха-

рактер процесса, зависит от скорости подвода газа-окислителя к поверхности металла, вязкости металла и интенсивности его перемешивания. При окислении примесей на свободной поверхности металла процесс лимитируется либо диффузией окислителя в газовой фазе, либо диффузией примеси в расплаве. Кроме того, исследованиями [4] установлено, что при обдувании поверхности расплава железа, содержащего растворенный алюминий, газовой смесью из аргона и кислорода с различным парциальным давлением последнего, мгновенного образования оксидов алюминия не происходит. Авторы отмечают, что в таких условиях для зарождения оксидных включений необходимо существенное время, для того, чтобы достичь (накопить) требуемого перенасыщения металла кислородом. В промышленных условиях на АКП, особенно в области барботажа при отсутствии искусственно направленного потока кислорода к металлу, маловероятно создать требуемое перенасыщение для образования твердой оксидной фазы по причине высокой гомогенизации расплава. В связи с этим окисление примесей наиболее выгодно на межфазной поверхности «шлак-металл».

В исследовании [7] и ряде других исследований установлено, что при определенных значениях расхода вдуваемого газа происходит существенное увеличение скорости перераспределения экстрагируемого вещества между двумя жидкими фазами (рисунок 2).

Наблюдениями на «холодных» физических моделях, установлено, что такая зависимость в скорости экстракции происходит в случае взаимного эмульгирования жидкостей подобно рисунку 3.

На основании изложенных выше результатов можно предполагать, что вторичное окисление алюминия в АКП в отсутствие направленного потока окислителя к свободной от шлака поверхности металла преимущественно протекает на межфазной поверхности «шлак-металл». Увеличение общего расхода аргона выше  $0,6 \text{ м}^3/\text{мин}$ , по-видимому, приводит к диспергированию шлака в металл и как следствие увеличивает скорость его окисления. При этом, окисление (особенно в случае  $[\text{Al}] > 0,03\%$  и  $(\text{FeO}) + (\text{MnO}) > 2\%$ ) происходит непосредственно на межфазной поверхности со шлаком по реакции (3), так как термодинамические условия образования оксида алюминия на поверхности контакта жидких фаз более благоприятные. При таком условии скорость окисления будет определяться поверхностной концентрацией оксидов железа и марганца.

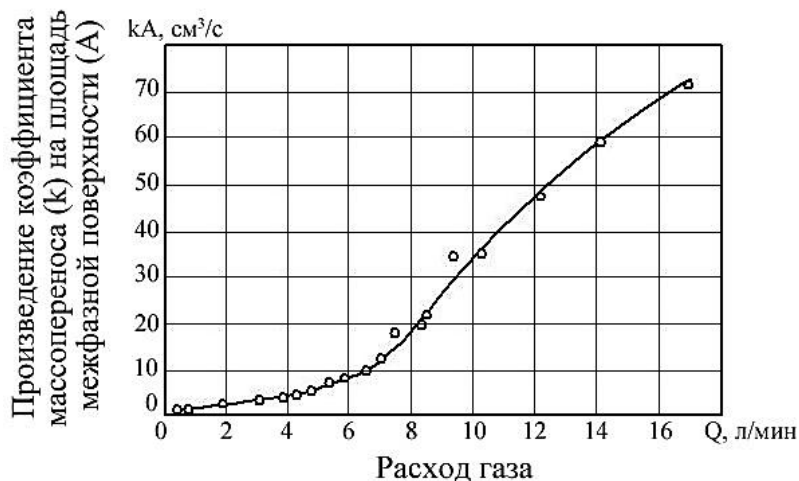


Рисунок 2 – График зависимости произведения коэффициента массопереноса ( $k$ ) и величины площади межфазной поверхности ( $A$ ) от расхода вдуваемого газа  $Q$  при экстракции растворенного в воде  $\beta$ -нафтола синтетическим маслом [7]

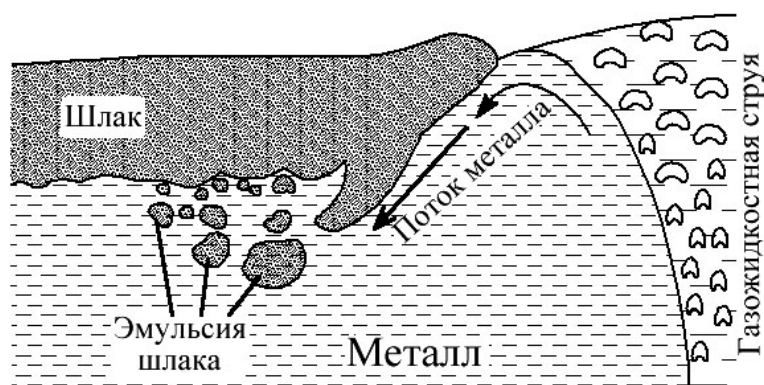


Рисунок 3 – Механизм эмульгирования шлака в металл [8]

В таком случае механизм вторичного окисления алюминия в ванне ковша можно представить так. Во время перемешивания ванны расплава в ковше инертным газом с расходом выше критического значения происходит эмульгирование шлака в металл, что увеличивает поверхностную концентрацию реагирующих с растворенным в металле алюминием оксидов железа и марганца. Увеличение концентрации взаимодействующих веществ увеличивает кинетику химической реакции исследуемого процесса.

Из представленных в работе результатов следует, что высокое содержание в шлаке оксидов железа и марганца при значениях интенсивности продувки выше  $0,6 - 0,75 \text{ м}^3/\text{мин}$  резко увеличивает скорость вторичного окисления алюминия. Основной причиной такой зависимости

процесса, по-видимому, является образование шлакометаллической эмульсии.

Однако, состояние межфазной поверхности зависит от многих условий: химического состава шлака, коэффициента межфазного натяжения, вязкости, температуры, скорости циркуляции потока металла в ковше. Поэтому возникает необходимость в математическом описании этого процесса, которая бы содержала наиболее важные технологические параметры состояния ванны расплава, что и является направлением дальнейшего исследования.

### **Библиографический список**

1. *Dekkers R., Blanpain B., Wollants P. Crystal Growth in Liquid Steel during Secondary Metallurgy // Metallurgical and Materials Transactions B. - April, 2003. - Vol. 34 B. - P. 161-171.*
2. *Плюшкель В. Кинетика окисления алюминия при продувке жидкой стали / [В. Плюшкель, В. Реденс, Э. Шюрман; пер. с англ. В. К. Бабича и др.; под ред. М. Ф. Сидоренко]. // Инжекционная металлургия 80, Лулеа, Швеция. - М.: Металлургия, 1982. – С. 116–128.*
3. *Lee K.Y., Park J. M., Park C. W. Rate of reoxidation of ultra-low carbon steel in contact with slag of various compositions // VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts. The South African Institute of Mining and Metallurgy. - 2004. - P. 601-606.*
4. *Seetharaman S., Cramb A.W. Clean Steel: Advancing the State of the Art // American Iron and Steel Institute Technology. Pittsburgh. - 19 May, 2004. - P. 37.*
5. *Свяжин А. Г. Вторичное окисление при внепечной обработке низкоуглеродистой стали / А. Г. Свяжин, В. Д. Сальников // Известия вузов. Черная металлургия. - 1996. - №3. - С. 7-10.*
6. *Дегай А. С. Исследования насыщенности металла азотом при производстве трубной стали / А. С. Дегай, А. И. Степанов, С. П. Бурмасов, Г. А. Обласов, А. В. Мурзин, Е. Г. Житлухин // Электрометаллургия. - 2005. - №12. - С. 20-22.*
7. *Kim S-H., Fruehan R. J. Physical Modeling of Liquid/Liquid Mass Transfer in Gas Stirred Ladles // Metallurgical Transaction B. - 1987. - Vol. 18 B. - P. 381-390.*
8. *Mazumdar D., Guthrie R. L. Modeling Energy Dissipation in Slag-Covered Steel Baths in Steelmaking Ladles // Metallurgical and Materials Transactions B. - October, 2010. - Vol. 41 B. - P. 976-989.*

*Рекомендована к печати д.т.н., проф. Петрушовым С.Н.*