

О.Г. Величко, В.Ю. Камкін, К.В. Рудько, Л.В. Камкіна

АНАЛІЗ РОЗВИТКУ РЕАКЦІЇ ОКИСЛЕННЯ ВУГЛЕЦЮ НИЗЬКОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ В КОВШІ ПІД ВАКУУМОМ

Анотація. Об'єкт дослідження процес вакуумування сталі в ковші. Мета дослідження – визначити степінь наближення реакцій дегазациї до рівноваги та показники видалення за статтями. Методи дослідження теоретичні дослідження базуються на основних положеннях фізичної хімії і теорії металургійних процесів, термодинамічні розрахунки нерівноваги реакцій дегазациї. Наукова новизна при вакуумних процесах дегазациї істотну роль грає наближення відповідних реакцій до рівноваги, в промислових вакуумних установках рівновага між вуглецем і киснем, розчиненими в сталі, не досягається із за виключно малих концентраціях взаємодіючих речовин швидкість хімічної реакції зменшується настільки, що не дозволяє за час обробки навіть наблизитися до стану термодинамічної рівноваги. Практична значимість для забезпечення високого ступеня реалізації розкислювальної здатності вуглецю в умовах вакууму необхідно: застосовувати основну футеровку сталерозливних ковшів; підтримувати високу основність шлаку і мінімальний вміст оксидів заліза в ньому; перемішувати розплав в ковші інертним газом для полегшення умов зародження продуктів реакції окислення вуглецю.

Ключові слова: дегазация, вакуумування, ківш, водень, азот, кисень, нерівноважність реакцій.

Аналіз стану питання. Конкуренція у металургії змушує виробників приділяти основну увагу якості сталі, що досягається шляхом зниження вмісту газів [1-3], домішок кольорових металів, неметалевих включень, легування, управління структурою та властивостями металу шляхом мікролегування, модифікування, термічної та термохімічної обробки. Одним із масових видів металопродукції є низьковуглецеві сталі. Хороші показники пластичності, зварюваності, відносна простота виготовлення та низька вартість зумовили використання цих сталей як один з основних конструкційних матеріалів [4]. Широко поширені низьковуглецеві сталі як автолистові, електротехнічні та корозійно-стійкі матеріали. З кожним роком у світі все більшою мірою зростає потреба в сталях, вміст вуглецю в яких становить 0.01-0.02% і менше. У конвертері важко отримати сталь із концентрацією вуглецю менше 0.03 – 0.05 %. Це пов'язано зі збіль-

шенням окиснення металу і шлаку, значними втратами заліза (які суттєво зростають при зниженні концентрації вуглецю), а також різким збільшенням зносу вогнетривкої футеровки. Тому при виробництві сталі з вмістом вуглецю менше 0.02% широко застосовуються технології, що поєднують переваги конвертера з комбінованим продуванням з подальшою обробкою сталі на вакуумних установках. Необхідний вміст вуглецю 0,0025...0,0030% у готовому металі забезпечує вакуумне зневуглецювання до 0,0015% з урахуванням приросту вмісту вуглецю під час доведення та розливання металу. Впровадження нових установок та освоєння нових марок сталей викликало необхідність розробки вдосконаленої технології їх виробництва, яка полягає у виробленні вимог до напівпродукту, технології глибокого зневуглецювання та позапічної обробки, вимог до матеріалів, що використовуються.

Широко поширене уявлення, що зневуглецювання при низьких концентраціях вуглецю контролюється переважно масопереносом вуглецю, не пояснює повною мірою всіх особливостей процесу [5, 6]. Тому виникла необхідність додаткового теоретичного дослідження процесу окиснення вуглецю, особливо за його ультранизького змісту.

Основою процесів зневуглецювання в сталеплавильних агрегатах є потоки кисню з газової фази в шлак і метал, і витрачання кисню на накопичення в шлаку, металі та окислення вуглецю і домішок. Рушійною силою перенесення є різниця відповідних потенціалів в фазах, які реагують. Процеси переносу кисню, вуглецю і теплової енергії, які здійснюються в промислових агрегатах за рахунок різниці потенціалів, є нерівноважними і протікають у відкритих системах. Незворотність реальних нерівноважних процесів супроводжується зміною ентропії, яка при цьому неминуче збільшується.

Обов'язковою умовою виробництва якісної і високоякісної сталі є ковшова обробка. Одним з поширених методів ковшової обробки є вакуумування в ковшах з одночасною продувкою металу інертним газом, зазвичай аргоном. Одна з основних цілей вакуумування - це зниження вмісту в металі розчинених газів - водню, кисню і, по можливості, азоту. Істотним показником ефективності процесу дегазації є повнота завершення реакцій, яка може бути оцінена за величиною наближення цих реакцій до рівноваги.

Викладення результатів дослідження. У даній роботі за результатами моделювання на математичній моделі [7] зроблена оцінка наближення реакцій дегазації до рівноваги і з'ясовані фактори, що впливають на неї. Розрахунки теплообміну показали, що прогрів бульбашки аргону відбувається при граничних

умовах першого роду, і час його нагрівання до температури металу становить 0,2-0,4 секунди, інші процеси не лімітуються. Згідно з розрахунками, масообмін газів в бульбашці з металом протікає при значеннях числа Біо дифузійного – Bi_D менше 0,2, що свідчить лише про зовнішнє лімітування, тобто стадією, що визначає швидкість процесу, є дифузія через прикордонний шар. Це відповідає відомим літературними даними [8,9], згідно з якими лімітуючою ланкою процесів дегазації є перехід реагентів через прикордонний шар на міжфазному кордоні між металом і газовою фазою.

При побудові динамічної моделі за її основу була прийнята відома модель вакуумного зневуглецювання [1] та доповнена процесом одночасного продування металу аргоном. До основних положень цієї моделі можна віднести такі:

- процеси масообміну металу з бульбашкою аргону при його спливанні, що відбуваються з газом, нагрітим до температури металу, і лімітуються тільки зовнішньою дифузією

- в зв'язку з інтенсивним перемішуванням склад металу за його обсягом вважається постійним;

- видалення розчинених газів відбувається за такими статтями витрат: в бульбашки CO, в бульбашки аргону і через поверхню металу вільну від шлаку.

При відхиленні системи від рівноваги виникають потоки речовин з металу в газову фазу, які пропорційні відповідним коефіцієнтам масовіддачі – β (м/с) і різниці концентрацій речовин в металі рівноважної з газовою фазою. При малих концентраціях речовин їх активності можуть бути замінені концентраціями (кг/м³). При цьому потік i -го компонента з металу в газову фазу буде визначатися рівнянням

$$j_i = \beta_i ([G]_i - [G]_{\text{рівн.}i}), \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}. \quad (1)$$

Концентрації водню, азоту і кисню, рівноважні з газовою фазою будуть знаходитися з виразів:

$$[H]_{\text{рівн.}} = K_H \cdot \sqrt{P_{H_2}}, \quad (2)$$

$$[N]_{\text{рівн.}} = K_N \cdot \sqrt{P_{N_2}}, \quad (3)$$

$$[O]_{\text{рівн.}} = \frac{P_{CO}}{[C] \cdot K_C}, \quad (4)$$

де K_H , K_N та K_C - константи рівноваги реакцій розчинення водню, азоту і окислення вуглецю.

При розрахунку потоку кисню вважалось, що разом з ним дифундує еквівалентна маса вуглецю. Маса речовин, які перейшли в газову фазу за певний період – (час спливання бульбашок CO і аргону, час контакту відкритої поверхні металу з газовою фазою) будуть

$$m_H = \int_0^{\tau} \beta_H ([H] - [H]_{\text{рівн.}}) S_H d\tau, \quad (5)$$

$$m_N = \int_0^{\tau} \beta_N ([N] - [N]_{\text{рівн.}}) S_N d\tau, \quad (6)$$

$$m_{CO} = 1,75 \int_0^{\tau} \beta_O ([O] - [O]_{\text{рівн.}}) S_{CO} d\tau, \quad (7)$$

де S_i – площа поверхні розділу фаз, зайнята потоком речовини i . У першому наближенні прийнято, що ці площі пропорційні відповідним потокам

$$S_i = \frac{j_i}{\sum j_i} S_p, \quad (8)$$

де S_p – повна поверхня контакту метал – газова фаза.

Маси водню і CO, які дифундують в газову фазу, по кожній з статей дифузії – k будуть

$$m_{Hk} = \int_0^{\tau} \beta_{Hk} ([H] - [H]_{\text{екк}}) S_{ik} d\tau, \quad (9)$$

$$m_{COk} = 1,75 \int_0^{\tau} \beta_{Ok} ([O] - [O]_{\text{екк}}) S_{ik} d\tau. \quad (10)$$

Парціальний тиск даного газу в відповідній газовій фазі розраховувався за виразом

$$P_i = \frac{(m_i/M_i) \cdot P}{\sum (m_i/M_i)}, \quad (11)$$

де P – загальний тиск в газовій фазі з урахуванням зміни гідростатичного і капілярного тиску по глибині, M – молекулярна маса даного газу. При розрахунку парціального тиску газів, що переходять в бульбашку аргону враховувалася і маса аргону в бульбашці.

Склад металу розраховувався як різниця початкового вмісту видаляемого газу $[G]_n$ і маси газів, що видаляються в газову фазу за всіма статтями

$$[G] = [G]_n - \sum_{i=1}^k \int_0^{\tau} \frac{m_i(\tau) \nu_p N_p}{V_M} d\tau, \quad (12)$$

де ν_p – частота утворення бульбашок CO або аргону, що виходять з одного сопла; N_p – кількість бульбашок, що виходять на міжфазну поверхню металу. При видавленні газів через відкриту поверхню ν_p та N_p не враховувались.

Як видно з виразу (1) інтенсивність потоків речовин пропорційна різниці фактичної і рівноважної концентрацій. Отже, управляти процесом дегазації можна, вибираючи оптимальні умови наближення системи до рівноваги (рис.1). Як показник наближення системи до рівноваги прийнято відношення вмісту газу в металі, рівноважне з парціальним тиском цього газу у відповідній газовій фазі, до фактичного його вмісту в металі

$$[G]_{\text{відн}} = \frac{[G]_{\text{рівн.},i}}{[G]_i}. \quad (13)$$

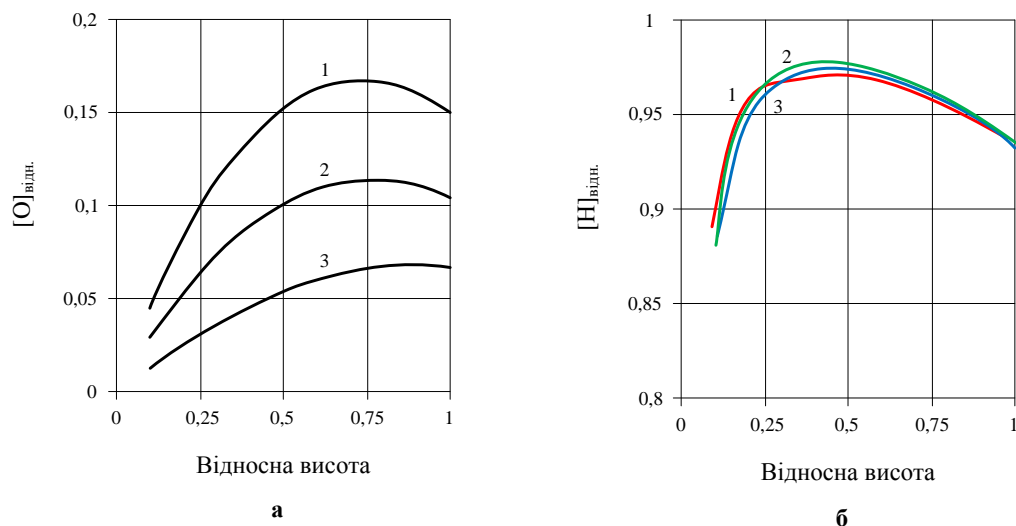


Рисунок 1 – Вплив числа сопел у вставці на наближення до рівноваги реакцій видалення кисню – а і водню - б; кількість сопел: 1 – 20, 2 – 10, 3 – 1

У початковій стадії видалення газів, коли в бульбашці або над поверхнею металу даний газ відсутній, його парціальний тиск дорівнює нулю і рівноважний з ним вміст газу також дорівнює нулю, отже, і це відношення також дорівнює нулю. При досягненні в металі концентрації, рівноважної з вмістом даного газу в газовій фазі, це відношення дорівнює одиниці. З метою пошуку можливих оптимальних режимів дегазації металу було проведено математичне моделювання впливу різних технологічних факторів на наближення системи до рівноваги. Кількість сопел в продувальній вставці впливає на наближення до рівноваги реакцій видалення кисню (у вигляді CO) і водню по висоті шару металу при їх дифузії в бульбашки аргону (рис. 1). Збільшення кількості сопел при однаковій витраті аргону призводить до зниження розмірів бульбашок і, як наслідок, зростання загальної площі поверхні. Реакція видалення кисню (знеуглецювання) далека від рівноваги і на повноту її завершення істотне значення справляє загальна поверхня бульбашок. Реакція видалення водню, навпаки, близька до рівноваги, і площа поверхні бульбашок практично не впливає. Як показало моделювання, видалення водню в бульбашку аргону пропорційно його витраті.

Швидке наближення реакції видалення водню до рівноваги пов'язано з низькою його масовою розчинністю в залізі і, як наслідок, з низьким рівноважним парціальним тиском водню в бульбашках аргону і CO.

Оцінка наближення до рівноваги реакцій видалення кисню, азоту та водню на десятій хвилині процесу вакуумування (рис. 2) показала, що найближче до рівноваги знаходиться реакція видалення водню, надалі - реакція видалення кисню, реакція видалення азоту займає проміжне місце.

Зміна парціального тиску газів в бульбашці аргону при спливанні в вакуумі показало, що в цьому випадку парціальний тиск водню також швидко досягає свого граничного значення і при подальшому підйомі практично не змінюється (рис. 3). Парціальний тиск CO проходить через максимум. У другій половині спливання парціальний тиск падає, так як загальний тиск знижується, а дифузія не встигає компенсувати це зниження.

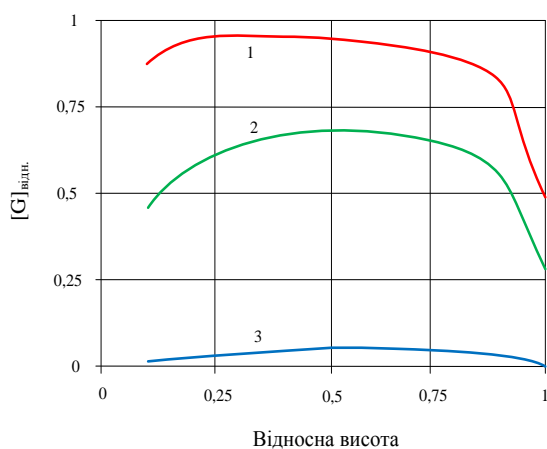


Рисунок 2 – Наближення до рівноваги реакцій видалення водню - 1, азоту - 2, кисню – 3

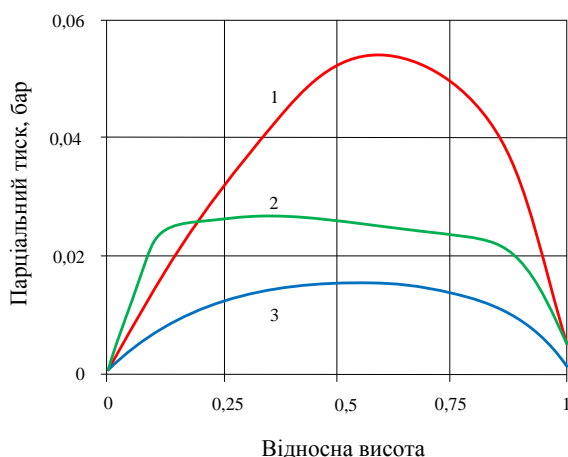


Рисунок 3 – Парціальний тиск газів в бульбашці аргону по ходу спливання:
1 – CO, 2 – H₂, 3 – N₂

В процесі спливання вміст газів в бульбашці аргону змінюється (рис. 4). Вміст CO в міхурі весь час помітно зростає, в той час як вміст водню істотно зростає тільки в верхніх горизонтах металу при низьких загальних тисках в бульбашці. Все це дозволяє пояснити суттєве наближення реакції видалення водню до рівноваги і досить слабе наближення для реакції зневуглецювання.

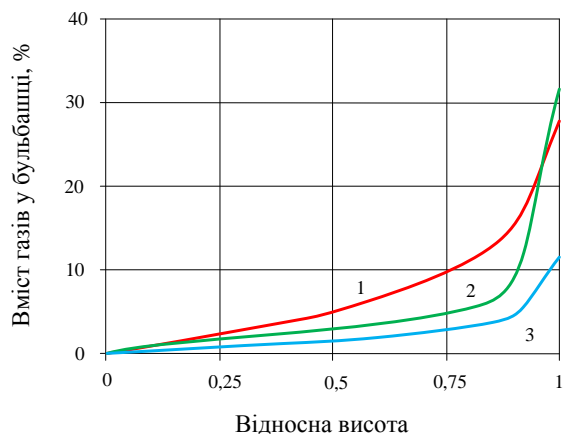


Рисунок 4 – Вміст газів у бульбашці аргону: 1 – CO, 2 – H₂, 3 – N₂

Величина наближення до рівноваги робить істотний вплив на долю видалення газів за статтями: в бульбашки CO, в бульбашки аргону і через відкриту поверхню металу. На рис. 5 наведено дані видалення водню за статтями при вакуумуванні, з якого випливає, що збільшення витрат аргону з 0,1 до 0,25 м³/хв підвищує його видалення в бульбашки аргону, приблизно, вдвічі, але при цьому падає частка видалення в бульбашки CO. Основною статтею є видалення через поверхню металу (60 – 70 %).

У зв'язку з цим для забезпечення високого ступеня реалізації раскислительной здатності вуглецю в умовах вакууму необхідно: застосовувати основну футеровку сталерозливних ковшів, до складу якої входять важко відновлюваністю оксиди; підтримувати високу основність шлаку і мінімальний вміст оксидів заліза в ньому; перемішувати розплав в ковші інертним газом для полегшення умов зародження продуктів реакції окислення вуглецю.

Як показує практика, при вмісті вуглецю в сталі близько 0,50% за рахунок вакуумно-вуглецевого розкислення концентрацію кисню в металі вдається знизити до 0,002–0,003%, що нижче рівноважної з вмістом кремнію, але вище рівноважної з розчиненим у металі алюмінієм. Тому при введенні кремнію в метал після вакуумно-вуглецевого розкислення первинні ендогенні включення не утворюються. За рахунок зниження вмісту розчиненого в металі кисню шляхом розкислення вуглецем під вакуумом подальше облягати розкислення протікає з

мінімальним вигаром розкислювачів. Такий спосіб обробки рекомендується для виробництва вільної від великих оксидних включень і їх локальних скупчень особливо чистої сталі.

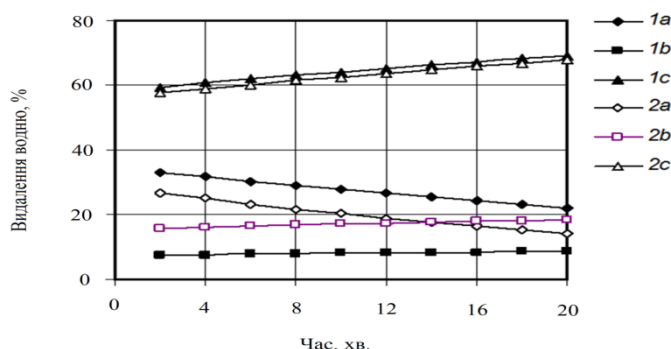


Рисунок 5 – Вплив витрати аргону на видалення водню за статтями:
а - в бульбашки CO, б - в бульбашки аргону,
в - через відкриту поверхню; витрата аргону: 1 – 0,1, 2 – 0,25 м³/хв

Для запобігання надмірно бурхливого розвитку під вакуумом реакції окислення вуглецю проводять часткове розкислення сталі шляхом підвищення в ній вмісту кремнію і (або) алюмінію. Завдяки перемішуванню металу і застосуванню порівняно невеликої кількості розкислювачів, можливе досягнення такого ж високого ступеня чистоти сталі по оксидним включенням, як і при вакуумуванні сталі в нерозкисленому виді.

Висновок. Як показали результати моделювання, реакція видалення водню близька до рівноваги, а кисню - далека від рівноваги. Для видалення водню в бульбашки аргону необхідно збільшувати витрату аргону, а кисню - площу поверхні бульбашок аргону.

ЛІТЕРАТУРА

1. Modeling of the Vacuum Oxygen Decarburization Refining Process. 2000. Metallurgical and Materials Transactions B 31(1):197-206. DOI:10.1007/s11663-000-0145-5.
2. R. Ding, Bart Blanpain, Peter Tom Jones, Patrick Wollants. Bubble behavior and evolution characteristics in the RH riser tube-vacuum chamber. Yihong Li, Hongwei Zhu, Rui Wang, Zhifeng Ren, Yibo He. International Journal of Chemical Reactor Engineering. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2022-0033>.
3. Mathematical model for decarburization of ultra-low carbon steel during RH treatment. Yu Huang, Guo-guang Cheng, Qiming Wang, Shi-jian Li, Wei-xing Dai. Ironmaking & Steelmaking. Volume 47, Issue 6, July 2020, Pages 655-664.

<https://doi.org/10.1080/03019233.2019.1567999>

4. Jean-Pierre Birat. Steel cleanliness and environmental metallurgy. Metall. Res. Technol. Volume 113, Number 2, 2016. <https://doi.org/10.1051/metal/2015050>

5. Bubble behavior and evolution characteristics in the RH riser tube-vacuum chamber. Yihong Li, Hongwei Zhu , Rui Wang , Zhifeng Ren, Yibo He. International Journal of Chemical Reactor Engineering. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2022-0033>.

6. Cho, S. M., B. G. Thomas, and S. H. Kim. 2018. “Bubble Behavior and Size Distributions in Stopper-Rod Nozzle and Mold during Continuous Casting of Steel Slabs.” ISIJ International 58 (08): 1443–52.

<https://doi.org/10.2355/isijinternational.isijint-2018-096>

7. Яковлев Ю.Н., Величко А. Г., Камкина Л.В. Математическая модель окисления углерода при вакуумной обработке стали в ковшах. // Вестник приазовского государственного технического университета. - Вып. № 10 - 2000. Мариуполь. - ПГТУ, 2000. - С. 45 - 52.

8. Меджибожский М.Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов.—Киев-Донецк: Вища школа, 1979.—280с.

9. Кньюпель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали, М.: “Металлургия”, 1973, 312 с.

REFERENCES

1. Modeling of the Vacuum Oxygen Decarburization Refining Process. 2000. Metallurgical and Materials Transactions B 31(1):197-206. DOI:10.1007/s11663-000-0145-5.

2. R. Ding, Bart Blanpain, Peter Tom Jones, Patrick Wollants. Bubble behavior and evolution characteristics in the RH riser tube-vacuum chamber. Yihong Li, Hongwei Zhu , Rui Wang , Zhifeng Ren, Yibo He. International Journal of Chemical Reactor Engineering. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2022-0033>.

3. Mathematical model for decarburization of ultra-low carbon steel during RH treatment. Yu Huang, Guo-guang Cheng, Qiming Wang, Shi-jian Li, Wei-xing Dai. Ironmaking & Steelmaking. Volume 47, Issue 6, July 2020, Pages 655-664.

<https://doi.org/10.1080/03019233.2019.1567999>

4. Jean-Pierre Birat. Steel cleanliness and environmental metallurgy. Metall. Res. Technol. Volume 113, Number 2, 2016. <https://doi.org/10.1051/metal/2015050>

5. Bubble behavior and evolution characteristics in the RH riser tube-vacuum chamber. Yihong Li, Hongwei Zhu , Rui Wang , Zhifeng Ren, Yibo He. International Journal of Chemical Reactor Engineering. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2022-0033>.

6.Cho, S. M., B. G. Thomas, and S. H. Kim. 2018. “Bubble Behavior and Size Distributions in Stopper-Rod Nozzle and Mold during Continuous Casting of Steel Slabs.” *ISIJ International* 58 (08): 1443–52.

<https://doi.org/10.2355/isijinternational.isijint-2018-096>

7. Yakovlev Yu.N., Velychko A. H., Kamkyna L.V. Matematycheskaia model okysleniia uhleroda pry vakuumnoi obrabotke staly v kovshakh. // Vestnyk pryazovskoho hosudarstvennoho tekhnicheskoho unyversyteta. - Выр. № 10 - 2000. Maryupol. - PHTU, 2000. - S. 45 - 52.

8. Medzhybozhskyy M.Ia. Osnovy termodynamyky y kynetyky staleplavlylnk protsessov.—Kyev-Donetsk: Vyshcha shkola, 1979.—280s.

9. Kniuppel H. Raskyslenye y vakuumnaia obrabotka staly, M.:Metallurhyia, 1973, 312 s.

Received 24.04.2024.

Accepted 26.04.2024.

***Analysis of the development of the carbon oxidation reaction
of low-carbon steel in a bucket under vacuum***

Abstract. The object of research is the process of vacuuming steel in a ladle. The purpose of the study is to determine the degree of approach of degassing reactions to equilibrium and removal rates by articles. Research methods - theoretical studies are based on the basic provisions of physical chemistry and the theory of metallurgical processes, thermodynamic calculations of the non-equilibrium reactions of degassing. Scientific novelty - in vacuum degassing processes, the approximation of the corresponding reactions to equilibrium plays a significant role, in industrial vacuum installations, the equilibrium between carbon and oxygen dissolved in steel is not achieved due to extremely small concentrations of interacting substances, the speed of the chemical reaction decreases so much that it does not allow for processing time to even approach the state of thermodynamic equilibrium. Practical significance - to ensure a high degree of implementation of the deoxidizing ability of carbon in vacuum conditions, it is necessary to: apply the main lining of steel pouring ladles; maintain a high basicity of slag and a minimum content of iron oxides in it; mix the melt in the ladle with an inert gas to facilitate the conditions for the nucleation of carbon oxidation reaction products.

Key words: degassing, vacuuming, ladle, hydrogen, nitrogen, oxygen, nonequilibrium reactions.

Величко Олександр Григорович – член кореспондент АНУ, доктор технічних наук, професор, директор ННІ ІПБТ Українського державного університету науки і технологій (м. Дніпро).

Камкін Володимир Юрійович аспірант кафедри металургії чавуну та сталі ННІ ІПБТ Українського державного університету науки і технологій (м. Дніпро).

Рудько Катерина Вячеславівна – зам.директора ДП «Дніпростандартметрологія» з метрології (м. Дніпро).

Камкіна Людмила Володимирівна - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичних основ металургійних процесів ННІ ІПБТ Українського державного університету науки і технологій (м. Дніпро).

Oleksandr Hryhorovych Velychko - corresponding member of ANU, doctor of technical sciences, professor, director of the Institute of Scientific and Technical Research of the Ukrainian State University of Science and Technology (Dnipro).

Volodymyr Yuriyovych Kamkin - graduate student of the Department of Cast Iron and Steel Metallurgy, NNI IPBT, Ukrainian State University of Science and Technology (Dnipro).

Rudko Kateryna Vyacheslavivna - deputy director of metrology of Dniprostandartmetrologiya SE (Dnipro).

Lyudmila Volodymyrivna Kamkina - Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Theoretical Foundations of Metallurgical Processes of the Ukrainian State University of Science and Technology (Dnipro).