



On the grounds of laboratory and industrial research the technological measures are worked out, which enable to receive the specified nitrogen content in converter low-carbon auto-sheet steel, smelted at Karagandinsk, Novolipetsk and Cherepovetsk metallurgical industrial complexes and in electric steel with a high carbon content for production of metal cord in conditions of Belarusian metallurgical works.

В. В. ЭНДЕРС, РУП "БМЗ"

АЗОТ В СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

УДК 669.18

Азот в стали оказывает двойное влияние на характеристики металлоизделий. С одной стороны, образуящиеся мелкие и прочные соединения некоторых элементов (Al, Ti, В и др.) с азотом — нитриды являются дополнительными центрами кристаллизации и измельчают зерно стали, улучшая ее пластические свойства. С другой стороны, в связи с тем, что содержание азота в готовой стали практически всегда выше предела его растворимости в α -железе, создаются условия выделения его из твердого раствора. Однако эти термодинамические возможности не реализуются и азот остается в металле, образуя пересыщенный раствор. Такой пересыщенный раствор может сохраняться в течение длительного времени, однако выделение азота из раствора возможно в любое время, например, при глубокой штамповке автолиста или волочении углеродистой проволоки происходит известный процесс, называемый старением. Старение стали серьезный порок, сопровождаемый существенной потерей пластических свойств металлоизделий.

В производстве транспортного металла (низкоуглеродистой стали для автолиста и высокоуглеродистой стали для металлического корда) азот, несомненно, является вредной примесью. Содержание его в готовой стали для указанных изделий должно быть минимизировано и в лучшем случае находиться в пределах до 50 ppm (массовая доля, % · 10⁴).

Азот в отличие от других газов (кислород и водород) малоактивный по отношению к железу, поэтому достижение как высоких его концентраций, так и низких является одинаково сложной, комплексной задачей.

В данной работе исследованы закономерности поведения азота в стальных расплавах с содержанием углерода в широких диапазонах при производстве в кислородных конвертерах и электропечах.

Термодинамика и кинетика поглощения и удаления азота

Растворимость азота в железе подчиняется закону Сивертса

$$[N] = K_N \sqrt{P_{N_2}},$$

где [N] — растворимость азота, %; P_{N_2} — парциальное давление азота, атм; K_N — константа равновесия реакции растворения азота в железе, % · атм^{-1/2}.

Измерения растворимости азота в жидком железе, выполненные проф. А.Г.Свяжиным [1], позволили получить уравнение для константы растворения азота в железе:

$$\lg K_N = -\frac{850}{T} - 0,905.$$

К настоящему времени достаточно точно установлена растворимость азота в железе при 1600 °С, которая составляет 440 ± 10 ppm.

Некоторые вопросы кинетики сорбции азота

Кинетика поглощения и удаления азота из жидкого расплава изучена в меньшей степени, чем его термодинамическое поведение, а имеющиеся данные достаточно противоречивы. Растворение азота в общем случае проходит через несколько стадий:

- 1) конвективный перенос в газовой фазе;
- 2) молекулярный перенос в газовой фазе через диффузионный пограничный слой;
- 3) химическая реакция на поверхности, включающая в себя адсорбцию и десорбцию молекул азота и переход адсорбированных атомов азота в раствор;
- 4) молекулярный перенос в металле через диффузионный пограничный слой;
- 5) конвективный перенос в объеме металла.

Кинетику растворения (сорбции) азота в реальных стальных расплавах изучали методом плавки во взвешенном состоянии в электромагнитном поле [2]. Вследствие того что в реальных сталеплавильных процессах растворение азота протекает параллельно с окислительными процессами, в качестве газа использовали воздух. Исследовали взаимодействие газа с чистым железом, сплавом железо—углерод, сталью 3сп и 15ГЮТ (табл. 1) при расходах воздуха 0,25, 0,5, 1,0, 10 л/мин, что соответствует скорости набегающего на поверхность капли потока 0,016, 0,032, 0,065, 0,650 м/с. Измеряли температуру капли цветовым пирометром и снимали кинетические кривые изменения содержания газов и основных компонентов во времени.

Характерные кинетические кривые для стали 3сп представлены на рис. 1. Установлено, что в

Таблица 1. Исходные данные исследуемого металла

Металл	Содержание компонентов, %								
	C	Mn	Si	Ti	Al	P	S	O	N
Fe	0,007	—	—	—	—	—	0,001	0,01	0,001
Fe-C	0,16	—	—	—	—	—	0,002	0,002	0,0004
Зсп	0,16	0,61	0,22	—	—	0,030	0,017	0,002	0,005
15ГЮТ	0,16	1,43	0,32	0,17	0,18	0,024	0,026	0,002	0,0062

чистом железе поглощение азота незначительно и тем меньше, чем выше скорость потока воздуха, так как при этом увеличивается скорость растворения азота (практически одинакова); после насыщения металла кислородом сорбция азота прекращается, хотя концентрация его в металле незначительна.

Прекращение абсорбции азота в условиях данных опытов говорит в пользу предположения образования сплошной оксидной пленки на поверхности металла и торможения ею поступления азота. Поведение азота в сплаве Fe-C и сталях Зсп и 15ГЮТ аналогично чистому железу и определяется скоростью насыщения металла кислородом. С ростом скорости потока растет скорость абсорбции кислорода, раньше прекращается абсорбция азота и меньше достигаемые при этом его кон-

центрации. При достижении предельной концентрации кислорода в металле прекращается абсорбция азота и начинается снижение температуры металла, что также свидетельствует в пользу образования сплошной оксидной пленки или точнее непрерывного образования ее по всей поверхности верха капли и стекания вниз. Из первичных данных по модели первого порядка графическим дифференцированием определили скорости растворения азота. По скоростям растворения и соответствующим им средним концентрациям азота рассчитали кажущиеся коэффициенты массопереноса, точнее константы скорости реакции первого порядка. Полученные значения представлены на рис. 2 в зависимости от величины $[O]+0,5 [S]$ совместно с данными по растворению азота из атмосферы азота.

Область значений K_1 для сплавов железо — кислород по литературным данным для 1600°C, обобщенным в [3], заштрихована. Наши результаты для атмосферы чистого азота хорошо согласуются с литературными данными. Данные для воздуха обнаруживают существенный разброс, не связанный однако с влиянием состава металла и скорости потока воздуха. Константа скорости зависит от температуры. Температурная зависимость при постоянных значениях величины $[O]+0,5 [S]$

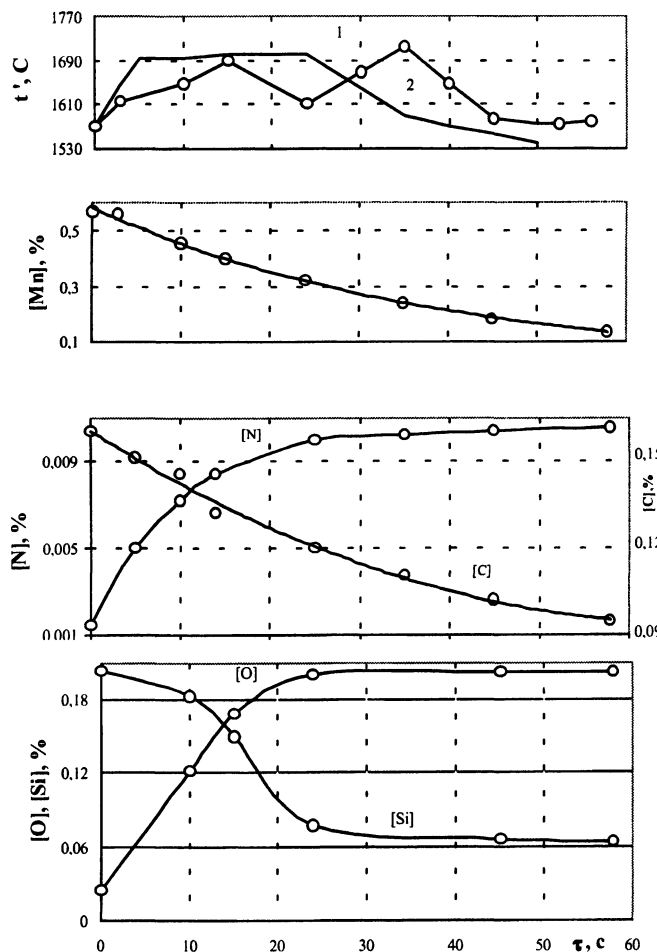


Рис. 1. Изменение температуры и состава стали Зсп при обдуве воздухом ($u = 0,016$ м/с): 1 — измерения цветовым пирометром; 2 — измерения яркостным пирометром

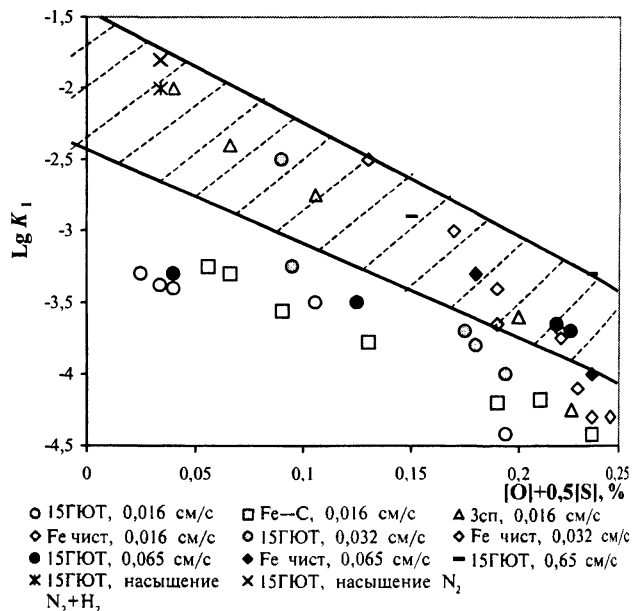


Рис. 2. Влияние концентрации кислорода и серы в металле на константу скорости растворения азота

была отдельно определена для разных методов измерения действительной температуры (ярко-стным и цветовым пирометрами), поскольку между ними в период растворения азота наблюдаются различия. Полученные при этом значения энергии активации (200—400 кДж/моль), учитывая их точность, достаточно хорошо согласуются с данными [3] для растворения азота расплавами железо—кислород из атмосферы азота.

Высокое значение энергии активации и сильная зависимость скорости растворения от кислорода и серы позволяют предполагать, что поглощение азота из воздуха лимитируется реакциями на поверхности металла. Это не исключает использования уравнения скорости первого порядка, так как реакции, протекающие на поверхности, имеют различный порядок, кроме того, данные по растворению азота мало чувствительны к порядку уравнения скорости.

Поведение азота

в различных плавильных агрегатах

Кислородно-конвертерный процесс

Содержание азота в конвертерном металле определяется:

- содержанием в чугунах и других серых материалах;
- условиями равновесия в объеме всего конвертера между газообразной металлической и шлаковой фазами;
- разностью скоростей перехода из газообразной фазы в металл и выделения его в газообразную фазу вместе с пузырьками оксида углерода.

Несомненно, первостепенное значение в условиях конвертерного процесса имеет чистота кислорода. Для получения низкого содержания азота (менее 40 ppm) чистота кислорода должна быть не ниже 99,5%.

Кроме того, в период выпуска плавки из конвертера, раскисления в ковше и разливки содержание азота в металле, как правило, увеличивается, поэтому одним из условий получения в стали низкого содержания азота является достижение предельно низких его концентраций перед выпуском плавок из конвертера.

Исследования проводили на 350-тонных конвертерах Карагандинского металлургического комбината. Оценивали изменение содержания азота на каждом из технологических этапов: при переливе чугуна из чугуновозного ковша в конвертер, в процессе выдержки плавки на повалках, в период продувки и додувки.

Установлено, что при переливе чугуна в конвертер происходит интенсивное удаление азота из жидкой части металлошихты (в среднем с 0,007 — 0,006 до 0,004 — 0,003%). В первые минуты продувки также отмечается значительное снижение содержания азота в металле. Впоследствии концентрация азота стабилизируется и остается практи-

чески постоянной в течение всей продувки. В конце периода продувки при низком содержании углерода содержание азота в металле увеличивается. При додувках также происходит интенсивное поглощение азота металлом (в среднем на 0,0015 — 0,0007%). В процессе выдержки на повалках концентрация азота не изменяется. Такая динамика изменения содержания азота по ходу конвертерной плавки объясняется тем, что в первый момент продувки удаление азота из расплава с пузырьками CO термодинамически облегчено и скорость этого процесса значительно выше скорости поступления его из атмосферы конвертера и расплавляющегося металлолома. При уменьшении содержания углерода скорости поступления и удаления азота из металла выравниваются. Конец периода продувки характеризуется низкой интенсивностью кипения ванны и преобладающей становится скорость поступления азота в металл. С уменьшением количества отходящих газов уровень ванны понижается, увеличивается подсос воздуха, что облегчает эжекцию его кислородной струей в реакционную зону. На повалках перед додувками ванна успокаивается, продувка ведется в незаглубленном режиме, при этом создаются благоприятные условия для насыщения металла азотом.

С целью уменьшения прироста содержания азота в стали за время додувок было предложено вспенивать шлак в начале додувки путем присадки 0,5 — 1,0 т известняка. Такое количество известняка обеспечивало вспенивание шлака и перевод продувки в заглубленный режим, что предотвращало эжекцию азота в металл.

Статистическое уравнение, определяющее прирост содержания при додувках, имеет вид:

$$\Delta N = -0,72 [N] + 3,6 \cdot 10^{-7} V_{O_2} - 9,9 \cdot 10^{-7} J_{O_2} - 1,1 \cdot 10^{-4} G_{CaCO_3},$$

где [N] — концентрация азота в металле перед додувкой, %; V_{O_2} — количество кислорода на додувку, nm^3 ; J_{O_2} — расход кислорода, $nm^3/мин$; G_{CaCO_3} — масса известняка, присаживаемого в период додувки, т.

Из уравнения видно, что на прирост содержания азота за время додувки значительное влияние оказывают его начальное содержание в металле и расход кислорода на додувку. С увеличением количества присаживаемого известняка прирост азота в процессе додувки снижается, что доказывает эффективность предлагаемого мероприятия.

Технология защищена авторским свидетельством [4] и обеспечила среднее содержание азота в конвертерном низкоуглеродистом металле на уровне 35 ppm.

Электросталеплавильный процесс

Среднее содержание азота в металле, выплавленном в электропечи, как правило, на 20–40 ppm выше, чем в конвертерном.

Причины повышенного содержания азота в электростали хорошо изучены и известны:

- использование до 100% металлического лома;
- низкие скорости обезуглероживания (по сравнению с конвертерным процессом);
- восстановительная атмосфера и локальный перегрев металла в области дуг, диссоциация азота в дугах.

Содержание азота в металле, выплавленном в мощных дуговых печах по технологии высшего уровня, кроме того, имеет значительную дисперсию. Конкретное результирующее содержание азота в этом случае определяется качеством шихтовых материалов и технологией ведения плавки. Поведение азота при электроплавке исследовали на кордовом металле.

В условиях РУП "Белорусский металлургический завод" сталь для металлокорда выплавляют в сверхмощных 100-тонных дуговых электропечах, работающих одношлаковым процессом по методу с "жидким" стартом. Печи оборудованы трансформатором мощностью 75 МВА, системой непрерывной загрузки шлакообразующих и металлизированных окатышей, стенowymi газокислородными горелками и эркерным устройством выпуска плавки.

В начальный период освоения технологии выплавки кордовой стали основу металлошихты составляли металлизированные окатыши производства Оскольского электрометаллургического комбината (от 80 до 100%). В дальнейшем разработана и внедрена альтернативная технология выплавки стали, основанная на использовании менее дефицитного сырья — "чистого" лома с содержанием хрома, никеля, меди не более 0,05% каждого.

Естественно вид используемой металлошихты существенным образом определил поведение азота в ванне дуговой печи (табл. 2).

При плавке ДСП на 100% металлизированных окатышей и при непрерывной их загрузке в количестве 100—120 т со скоростью 2 т/мин создаются условия для раннего образования шлака и экранирования электрических дуг.

Особенность такой технологии — совмещение процесса плавления и окисления избыточного уг-

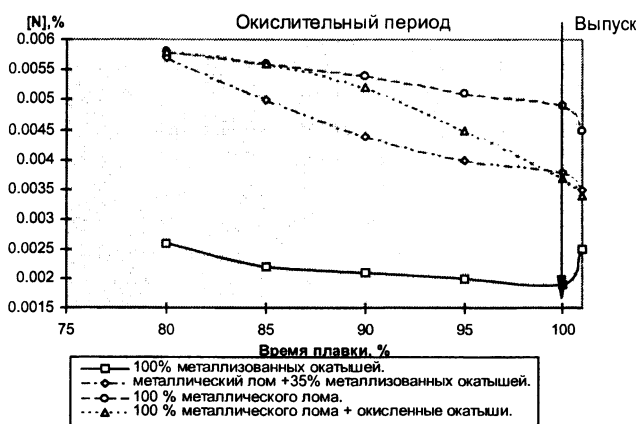


Рис. 3. Поведение азота при различных вариантах плавки

лерода. Средняя скорость окисления углерода при содержании его в металлизированных окатышах до 1,5% и при расходе кислорода дутья 6,5—10,5 м³/т находится в пределах 9—12 кг/мин.

В таких условиях поведение азота при различных вариантах плавки показано на рис. 3.

При непрерывной загрузке металлизированного сырья в печь понятие "расплавление шихты" не имеет физического смысла. В печи постоянно присутствует как твердая, так и жидкая фаза. В результате постоянного поступления в расплав твердой шихты с содержанием углерода 1,5% ванна все время кипит вплоть до прекращения подачи окатышей за 10—20 мин до выпуска. В результате в начале плавки поступление азота из чугуна, коксика и атмосферы печи в условиях минимальной интенсивности окисления углерода имеет наибольшее значение за всю плавку. С увеличением температуры и интенсивности окисления углерода к середине плавки концентрация азота несколько снижается.

Технология выплавки кордовой стали на шихте с использованием до 100% металлизированных окатышей была внедрена на БМЗ в 1987 г. Она обеспечила получение содержания азота перед выпуском из печи не более 34 ppm (табл. 2).

Вместе с тем опыт работы по указанной технологии выявил ряд недостатков. Использование в шихте до 100% металлизированных окатышей сопря-

Таблица 2. Содержание азота в ванне печи при разных вариантах плавки

Группа плавков	Технология выплавки	Содержание азота, ppm*		
		после расплавления	перед выпуском	после выпуска
1	100% металлизированных окатышей	22-34 26	15-24 17	17-34 25
2	35% металлизированных окатышей	46-59 57	35-49 38	26-47 35
3	Чугун + металлический лом	46-60 58	44-54 49	32-55 45
4	Чугун + металлический лом + окисленные окатыши	45-58 58	35-42 37	30-46 34

* числитель — минимальные — максимальные значения; знаменатель — средние значения.

жено с вводом в печь большого количества пустой породы. Так, при шихтовке 130 т окатышей на плавку вносится до 6 т кремнезема. Для его нейтрализации и поддержания основности не менее 2 соотношение массы окатышей и извести должно быть 10:1, таким образом, расход извести на плавку составляет 12—13 т. Увеличение массы шлака неизменно приводит к увеличению расхода электроэнергии. Установлено, что на каждые 50 кг шлака расход электроэнергии повышается в среднем на 50 кВт·ч/т стали. Действительно, в условиях ЭСПЦ БМЗ расход электроэнергии на выплавку кордовой стали в среднем на 10% выше, чем на обычную. Также увеличен и расход извести в среднем на 48%.

На БМЗ разработана и внедрена технология выплавки кордовой стали с заменой части металлизированных окатышей "чистым" металлоломом. Для повышения содержания углерода в металле после расплавления в шихте используют передельный чугуны до 20 % от металлошихты.

Изменение шихтовки существенно изменило процесс выплавки и поведение азота в частности (рис. 3, табл. 2). Основные отличия хода процесса от плавки на металлизированных окатышах заключаются в затрудненном шлакообразовании, низкой скорости плавления и окисления углерода. Высокое содержание азота в передельном чугуне и металлическом ломе обуславливает получение высоких его содержаниях после расплавления. Использование 30—40% от массы металлошихты металлизированных окатышей и присадка их после расплавления металлолома снижает содержание азота в металле (рис. 3) путем разбавления высокоазотистого расплава материалом с низким содержанием азота (содержание азота в металлизированных окатышах не более 30 ppm) и улучшением шлакового режима (первичный шлак после расплавления металлолома имеет основность в пределах 4—5).

При выплавке кордовой стали с применением 100% металлолома содержание азота перед выпуском возросло в 1,6 раза по сравнению с выплавкой на 100% металлизированных окатышей, в результате чего содержание азота в готовом металле повысилось до предельно допустимых значений (0,005%), а на отдельных плавках превысило их.

В данной ситуации задача снижения содержания азота сводилась к интенсификации процессов окисления примесей ванны и в первую очередь углерода. В работе испытаны присадки твердых окислителей в виде прокатной окалины и окисленных окатышей.

Применение указанных материалов в сталеплавильном процессе всегда оправдано, так как стоимость окисленных окатышей, а тем более окалины как железосодержащих материалов, несравнимо ниже стоимости металлизированного сырья (металлизированные окатыши, горячебрикетированное железо и т.д.).

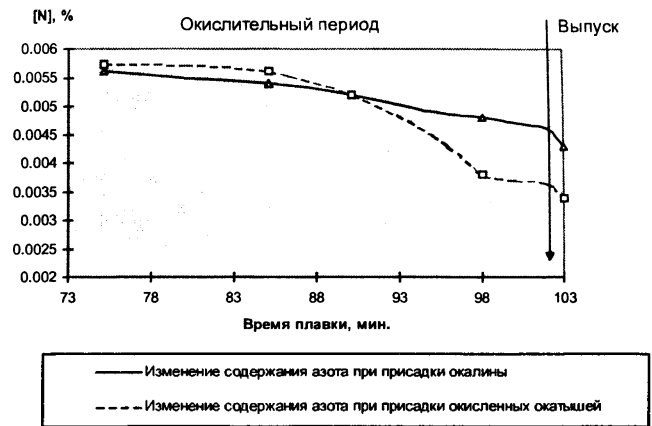


Рис. 4. Влияние присадок твердых окислителей на поведение азота

На рис. 4 показано влияние присадок твердых окислителей на изменение содержания азота в окислительный период плавки с использованием в шихте 100% металлолома и передельного чугуна.

Как видно из рисунка, присадки окалины и окисленных окатышей имеют различное влияние на изменение содержания азота по ходу плавки в ДСП. Это можно объяснить различными физическими свойствами данных твердых окислителей — размером частиц, удельной поверхностью (отношение внешней поверхности к массе частицы).

Так, окалина имеет размер частиц не более 3 мм и сильно развитую удельную поверхность, растворяется в верхних слоях шлака, увеличивая содержание (FeO) в шлаке. Введение окалины в период плавления позволяет улучшить шлакообразование, снижает температуру плавления шлака, увеличивает его реакционную способность, повышает скорость окисления углерода, что в свою очередь снижает содержание вредных примесей — азота и фосфора (содержание фосфора по расплавлению металлошихты составило в среднем 0,003 %).

Окисленные окатыши имеют размер частиц более 5 мм, удельную поверхность в пределах 0,14—0,30 см²/г и кажущую плотность 3,2—3,6 г/см³, тонут в шлаке (плотность шлака 2,0—3,0 г/см³) и расплавляются на границе раздела металл—шлак, что создает возможность обособления кислорода в виде отдельной фазы (тонких окисных пленок) и поглощение азота заметно снижается.

Использование окисленных окатышей при выплавке в ДСП позволило увеличить скорость деазотации и получить содержание азота в ДСП перед сливом не более 0,004%. Технология будет запатентована в Республике Беларусь, получено положительное решение на данную разработку.

Интересные данные о поведении азота получены сотрудниками БМЗ совместно с немецкими и австрийскими специалистами [5] при разработке донной продувки ванны электропечи инертным газом. Установлено, что при сравнительно высоких концентрациях углерода (0,20—0,30%) интен-

сивность обезуглероживания металла высока и баланс азота имеет отрицательное значение. Однако по мере снижения интенсивности обезуглероживания баланс азота становится положительным за счет более интенсивного поступления его в расплав. Содержание азота в металле без продувки в этот период увеличивается в среднем на 20 ppm. Компенсация мощности кипения ванны вследствие принудительной продувки аргоном с расходом до 120 л/мин способствует снижению содержания азота в стали в среднем на 15 ppm.

Выводы

На основании лабораторных и промышленных исследований разработаны технологические мероприятия, позволяющие получить заданное содержание азота в конвертерной низкоуглеродистой автолистовой стали, выплавляемой на Карагандинском, НовOLIпецком и Череповецком

металлургических комбинатах и в электростали с высоким содержанием углерода для производства металлического корда в условиях Белорусского металлургического завода.

Литература

1. Свяжин А. Г. Азот при производстве стали. Теория и технология // Сб. тр. "Металлургия и металлурги XXI века". М., 2000. С. 305--320.
2. Пичугин В. В. (Эндерс) Исследование закономерностей вторичного окисления и азотации конвертерной стали при выпуске, раскислении и разливке: Дис. ... канд. техн. наук. М., 1981.
3. Явойский В. И., Свяжин А. Г., Вишкарев А. Ф. и др. О кинетике взаимодействия азота с жидким металлом // Кинетика и термодинамика взаимодействия газов с жидким металлом. М.: Металлургия, 1974. С. 58--63.
4. Способ выплавки стали: А.с. 876733 СССР. Оpubл. в Б.И., 1981. № 39.
5. Гуляев М. П., Филиппов В. В., Эндерс В. В. и др. Первые в СНГ системы донной продувки металла инертными газами в дуговой сталеплавильной печи // Черная металлургия. Бюл. науч.-техн. и эконом. информ. 2001. №8. С. 49.



01.07-14Г.33. Фундаментальные исследования, разработка технологии и способов управления сталеплавильными процессами XXI века.

Явойский Алексей Владимирович. Матер. междунар. науч.-техн. конф. «Пр-во стали в 21 в.: прогноз, процессы, технол., экол.», посвящ. 90-летию со дня рожд. проф. В. И. Явойского, Киев — Днепродзержинск, 15-19 мая. 2000. Киев: Б. и. 2000. С. 8—26. 7. Табл. 4. Библ. 6. Рус.

Объективный ход развития металлургического производства свидетельствует о том, что завод будущего должен работать по непрерывному циклу. Это не только повысит эффективность и производительность, но также расширит возможность управления технологич. режимом, сортамент выплавляемого Ме, и что особенно актуально, позволит в принципе создать экологически чистое производство. Ключевым звеном его должен стать принципиально новый непрерывный сталеплавильный процесс, для решения задачи по созданию которого необходимо прежде всего разработать научные основы его технологии. Проведенные в 70—80-е годы исследования показали, что такой процесс, основанный на существующих технологиях, должен быть многоступенчатым и включать в себя рудовосстановительную плавку, плавление скрапа, десульфурацию, окисление растворенных в Ме примесей (Si, Mn, P), обезуглероживание, раскисление, дегазацию, доводку до заданного состава и разливку на УНРС. Непрерывный процесс может осуществляться только при наличии надежных и достаточно точных методов регулирования и управления скоростью потока, изменениями хим. состава и температуры Ме и шлака. Необходимо также точное регулирование расходов энергии, кислорода, количество вводимых легирующих добавок. От того, насколько удачно будут разрешены проблемы управления и регулирования, зависит успех осуществления непрерывного процесса.

01.07-14Г.34. Компьютерное моделирование сталеплавильного процесса с целью оптимизации режима ведения процесса выплавки кипящей стали.

Шубина Ю. А. Металлургия и образ.: Матер. 1-й Междунар. конф., Екатеринбург. 7—9 июня, 2000. Екатеринбург: Изд-во УГТУ. 2000. С. 101. Рус.

С появлением современных компьютерных пакетов программ появилась возможность моделирования процесса выплавки Ст и выявления его оптимального режима. Одним из примеров оптимизации технологических параметров является качество применяемых шихтовых материалов и лома. На раннем этапе процесса особое значение придается химическому составу лома и чугуна для оценки интервала химического состава готовой Ст. Отмечена тесная связь между качеством и издержками производства. Если учесть, что на заметное снижение издержек в сталеплавильном цехе влияет главная статья расходов, а именно стоимость шихтовых материалов и лома, то применение более дешевого лома, снижение расхода чугуна и вероятность получения Ст заданной марки относится к числу оптимизационных задач. Другим примером оптимизации технологич. параметров для удешевления стоимости готовой Ст является вдувание порошковых материалов в печь. Для вдувания порошкообразных материалов при выплавке Ст необходимо оптимальное и воспроизводимое ведение процесса с целью поддержания самого высокого процента усвоения вдуваемых материалов при минимальном их расходе. В связи с этим для количественного описания необходимо определить влияние отдельных параметров.