



УДК 669.786:621.365.2

О ВЛИЯНИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СОДЕРЖАНИЕ АЗОТА В СТАЛИ, ВЫПЛАВЛЯЕМОЙ В СВЕРХМОЩНОЙ ДУГОВОЙ ПЕЧИ

Е. Л. Корзун, А. Г. Пономаренко,
А. В. Кодак, Е. М. Юденков

Рассмотрено влияние углеродистого порошка, применяемого для вспенивания шлака при выплавке стали в сверхмощных дуговых печах, на уровень содержания азота в металле. Получена статистическая зависимость изменения содержания азота в жидком металле от интенсивности ввода углеродистых материалов в период доводки. Отмечена двоякая роль вводимого углерода. Обсуждены условия получения сталей с особо низким и регламентированным содержанием азота.

The effect of application of carbon powder for slag sponging in steel melting in a superpower furnace on the level of nitrogen content in metal is considered. The statistical dependence of change of nitrogen content in molten metal on intensity of adding of carbon materials in the period of finishing is obtained. The double role of added carbon is outlined. The conditions of producing steels with ultra-low and regulated content of nitrogen are discussed.

Ключевые слова: азот; эффективность удаления; градиент окисленности шлака; эффект накачки; сверхмощная дуговая печь; вспенивание шлака

Повышенное внимание к азоту связано с его существенным влиянием на служебные свойства конечных изделий, постоянно растущими требованиями к качеству металла и развитием сталеплавильной технологии. Для многих видов стальной продукции сертифицируется максимально допустимое содержание азота на уровне ниже 50 ppm, а для отдельных видов — ниже 20 ppm [1, 2]. Сложное и во многом своеобразное поведение азота в условиях сталеплавильного процесса было предметом многочисленных исследований как общетеоретических [3–5], так и технологических, относящихся к конкретным условиям плавки [6–9].

Данная статья представляет собой попытку обобщения публикаций, а также некоторых наблюдений авторов, относящихся к динамике азота при выплавке стали в дуговой печи сверхвысокой удельной мощности.

Своеобразие поведения азота при плавке в открытых печах проявляется прежде всего в том, что его содержание в металле всегда остается существенно (примерно на порядок) ниже равновесного с печной атмосферой и, главное, продолжает моно-

тонно снижаться по ходу плавки [4, 6–9]. Это означает, что перенос азота происходит в сторону градиента (возрастания) его химического потенциала, что, на первый взгляд, противоречит законам термодинамики и диффузионной кинетики.

В руководствах по кинетике металлургических процессов рассмотрение взаимодействия потоков обычно ограничивается кратким указанием на термодиффузию, термоЭДС и эффект Соре. Поэтому единственным объяснением этого явления в литературе остается вынос азота пузырьками CO, образующимися при окислении углерода.

Однако обширный литературный материал, относящийся к поведению газов в открытых печах, работающих по классической технологии (от мартенов до сверхмощных ДСП), свидетельствует о том, что полное прекращение окисления углерода в восстановительный период плавки не отражается заметным образом на процессе удаления азота [6, 10]. Его содержание продолжает снижаться и после ввода раскислителей. К тому же и простой расчет, основанный на совместном решении следующих двух уравнений:

закона Сивертса для растворимости азота в металле

$$[N] = K_N - P_{N_2}^{1/2} \quad (1)$$

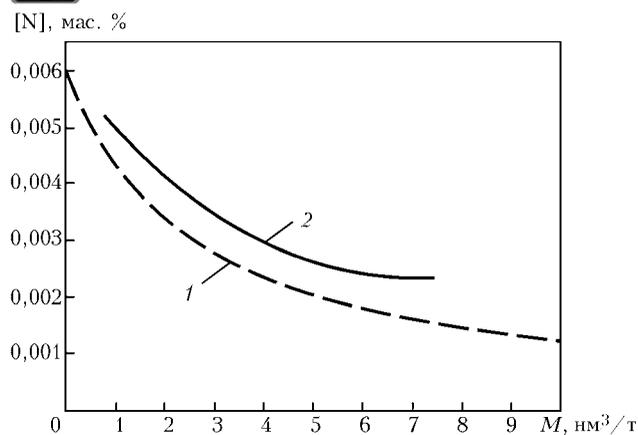


Рис. 1. Сравнение результатов расчета количества газа-носителя для удаления азота из расплава стали с экспериментальными данными [12] при исходной концентрации азота 0,006 мас. %: 1 — расчет; 2 — эксперимент; M — расход несущего газа

и давления газа в пузырьке

$$P_b = P_{CO} + P_{N_2}, \quad (2)$$

где $[N]$ — содержание азота в металле; K_N — константа равновесия реакции растворения азота в металле; P_{N_2} — парциальное давление азота в пузырьке; P_{CO} — давление монооксида углерода в пузырьке (формула В. Геллера [11], расчеты В. И. Явойского [7] и др.), показывает, что «пузырьковый» механизм удаления азота эффективен лишь при относительно высоком его содержании в стали даже при полном насыщении всплывающих пузырьков азотом.

Если учесть кинетические запаздывания, быстро нарастающие с понижением концентрации азота, действительная эффективность этого механизма оказывается еще ниже. Практика внепечной дегазации и экспериментальные исследования [12] показали, что вынос азота пузырьками CO или другого газа практически прекращается при достижении уровня примерно 0,0024 мас. % даже при продувке с расходом 6...7 м³/т (рис. 1). Тем не менее в условиях мартеновского процесса содержание азота к концу плавки зачастую опускается ниже 0,002 мас. % [4, 6].

Можно привести множество примеров, указывающих на существование потока азота, направленного в сторону градиента его химического потенциала, и отсутствие связи между этим явлением и углеродным кипением металла, что особенно четко проявляется на сплавах с высокой растворимостью азота, в частности при выплавке низкоуглеродистого феррохрома (около 80 % Cr, 0,06 % C, 1 % Si) в открытых дуговых рудотермических печах.

Процесс плавки в указанных печах циклический в общих чертах сходен по периодам с плавкой в дуговой сталеплавильной печи (ДСП): завалка—расплавление—доводка—выпуск; шихта—руда и известь (примерно в равных количествах), восстановитель—кремний (силикохром).

В наших исследованиях печной свод отсутствовал. Растворимость азота в указанном выше сплаве

составляла около 3 % (почти на два порядка выше, чем в железе), что позволило более детально исследовать динамику его поведения в широком диапазоне концентраций.

Согласно данным работы [13], азот в пробах металла, взятых из печи к концу плавки, обычно составлял тысячные и даже десятитысячные доли процента, несмотря на высокое сродство хрома к азоту и тот факт, что печная атмосфера состоит преимущественно из азота.

В экспериментах по разработке технологии получения литого азотированного феррохрома на подину печи (перед завалкой) загружались брикеты вакуумтермического азотированного феррохрома (примерно 7 мас. % азота) для получения в готовом сплаве содержания азота, близкого к насыщению. Однако и в этом случае практически весь дополнительно введенный азот к концу плавки оказывался выброшенным в атмосферу. Деазотация металла и ее независимость от процесса окисления углерода при электрошлаковом переплаве сталей и сплавов показаны в работах [14, 15].

Вместе с тем в определенных условиях зафиксировано активное поступление азота в металл из атмосферы печи во время плавки. При плазменно-дуговом переплаве происходит интенсивное азотирование оголенного металла в области плазменного «пятна» и «азотное кипение» на периферии, в результате чего содержание азота может снижаться до равновесного.

Подобное явление зафиксировано в работе [16] при исследовании динамики содержания азота в металле в начальный период плавки в «кислой» ДСП. В процессе прохождения электродами «колодцев» в твердой шихте, когда оголенная пленка стекающего жидкого металла в области дуг непосредственно контактирует с атмосферой, содержание азота возрастает почти на порядок, а к концу плавки снижается до обычного уровня.

«Гольый», т. е. не покрытый шлаком металл, как в лабораторных, так и промышленных условиях на воздухе или в атмосфере технического азота может достаточно быстро насыщаться до равновесия. Когда же металл оказывается отделенным от печной атмосферы слоем шлака, и в газовой фазе присутствует даже небольшое количество кислорода, ситуация коренным образом меняется — азот начинает активно уходить в атмосферу. Во время лабораторных плавок феррохрома при этом отчетливо видно «азотное кипение» шлака.

Газовая фаза открытых печей всегда содержит кислород, поэтому поверхностный слой шлака более окислен, чем слой, контактирующий с металлом. Перепад химических потенциалов кислорода вызывает его диффузионный поток в объеме шлака, направленный к металлу. Этот поток, в частности, питает сталеплавильную ванну кислородом в период «чистого кипения» и радикальным образом отражается на всей картине материальных потоков в шлаке, вплоть до обращения некоторых из них в сторону



градиента (возрастания) их химического потенциала. Такие процессы иногда называют «накачкой».

Полный перепад окисленности в слое шлака легко оценить, выразив его через равновесное парциальное давление кислорода P_{O_2} на верхней и нижней границах. Для открытых печей это составляет примерно 10 кПа (воздух) и около $1 \cdot 10^{-3}$ Па (предельно окисленное железо при 1600 °С). Отсюда, пользуясь методикой расчета, подробно описанной в работах [17–19], можно вычислить термодинамический предел возможной деазотации и сделать целый ряд количественных оценок, касающихся других потоков. На этой основе разработан и реализован на практике целый ряд технологических приемов управления газонасыщенностью металла.

На большинстве современных сверхмощных ДСП при выплавке стали используется интенсивное вдувание углеродистого порошка на заключительном отрезке плавки (10... 15 мин) с целью поддержания режима «затопленных дуг» и довосстановления железа из шлака. Происходящее при этом вскипание шлака должно, с одной стороны, усилить массообменные процессы в его объеме, включая и вынос азота, а с другой, раскисление поверхности углеродом снижает перепад окисленности, что должно оказывать прямо противоположное влияние на итоговое содержание азота.

В работах [19, 20] отмечено повышение среднего уровня азота в заключительный период плавки с выбросами на отдельных плавках до 0,015... 0,020 %. Отмена операции раскисления шлака коксом полностью устраняет указанные выбросы и стабилизирует содержание азота в конце плавки на уровне примерно 0,005 мас. % [19]. Поскольку равновесное с твердым углеродом давление кислорода при 1600 °С составляет около $1 \cdot 10^{-6}$ Па, слишком плотное покрытие углеродистым порошком поверхности шлака может не только уменьшить градиент окисленности в шлаковом слое, но и изменить его направление.

Отдача кокса на поверхность шлака (так называемое диффузионное раскисление) широко практиковалась в мартеновских и дуговых печах, работающих по классической технологии, однако какой-либо связи этой операции с содержанием азота в литературе не зафиксировано. Экспериментальное исследование [18] показало, что содержание азота в металле при раскислении поверхности шлака уг-

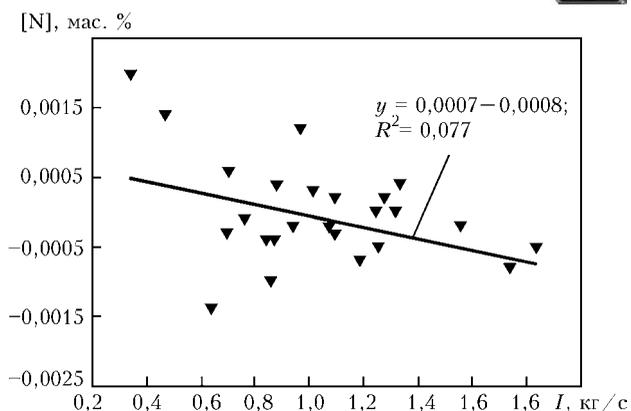


Рис. 2. Влияние интенсивности подачи I углеродистого порошка для вспенивания шлака в окислительный период на изменение содержания азота в металле

леродистыми материалами в сильной степени зависит от условий проведения операции (вводимого материала, его дисперсности и др.).

Поэтому определенный интерес представляло уточнение данного вопроса применительно к условиям выплавки стали в сверхмощной ДСП. Исследования проводились на базе электросталеплавильного цеха Донецкого электрометаллургического завода (ДЭМЗ) на печи ДСП-2. Номинальная вместимость печи 120 т, номинальная мощность трансформатора — 87 МВ·А. Содержание азота в металле на выпуске из печи было довольно стабильным и находилось в пределах от 0,004 до 0,009 при среднем содержании 0,0063 мас. %.

Методика проведения экспериментов состояла в следующем. По ходу плавки в дуговой сталеплавильной печи первую пробу на содержание азота отбирали одновременно с первой пробой металла по расплавлению последней подвалки, вторую пробу — непосредственно перед выпуском металла из печи. Анализ проб металла на содержание азота проводили по стандартным методикам восстановительного плавления в потоке газа-носителя на газоанализаторе ТС-300 фирмы «ЛЕСО». Относительная погрешность определения содержания азота составляла 0,5 %.

Результаты определения содержания азота в металле анализировали совместно с паспортами плавков и данными химического состава металла, пробы на который отбирали одновременно с пробами ме-

Результаты корреляционного анализа влияния интенсивности подачи углеродистого порошка на изменение содержания азота в металле

Коэффициент регрессии в уравнении $y = a + bx$	Значение коэффициента регрессии	Стандартная ошибка коэффициента регрессии	Критерий Стьюдента
A	0,000744	0,000508	1,4648
B	- 0,000814	0,000464	- 1,7532

Примечания. 1. Здесь x — интенсивность ввода порошка углерода, кг/с. 2. Количество наблюдений — 26. 3. Коэффициент корреляции $R = -0,337$; коэффициент детерминации $R^2 = 0,114$; уточненный коэффициент детерминации $R^2 = 0,077$; значение F -критерия $F(1,24) = 3,0736$; уровень значимости гипотезы $p < 0,09234$.



талла на азот. Всего отслеживали содержание азота на 26 плавках.

Анализ влияния скорости подачи углеродистого порошка для вспенивания шлака в период доводки на изменение содержания азота в металле за время между отборами проб показал наличие слабой связи между этими параметрами (рис. 2, таблица). Несмотря на низкое значение коэффициента детерминации влияние интенсивности ввода порошка углерода на изменение содержания азота в металле ($R^2 = 0,077$), коэффициентов регрессионной зависимости (рис. 2) является значимым (таблица) с уровнем достоверности 90 %, а зависимость — обратно слабой ($-0,5 < R = -0,337 < 0$).

Таким образом, в условиях режимов работы ДСП-2 ДЭМЗ с увеличением интенсивности подачи углеродистого порошка для вспенивания шлака в процессе доводки металла в ДСП содержание азота в металле снижается.

Выводы

1. Показано, что ввод углеродистого порошка при вспенивании шлака имеет противоречивое влияние на изменение содержания азота в металле. С одной стороны, окисление углеродистых частиц в шлаке вызывает интенсивное перемешивание последнего и усиление вследствие этого эффекта «накачки», что ведет к снижению содержания азота в металле. С другой, чрезмерная подача углерода на поверхность шлака способствует резкому возрастанию разброса значений конечного содержания азота в металле при увеличении его среднего уровня [19].

2. Все сталеплавильные процессы с большой длительностью выдержки расплавленного металла под жидким шлаком (мартеновская плавка, выплавка стали из окатышей в дуговой печи при их непрерывном вводе в жидкую ванну) характеризуются низким содержанием азота в металле в конце плавки, что является следствием естественного выноса азота из металла за счет проявления эффекта «накачки».

3. Определено, что концентрация азота в металле в конце плавки не зависит от его содержания в исходных материалах, используемых для выплавки.

4. Для контроля содержания азота в сталеплавильных процессах необходимо учитывать взаимодействие потоков компонентов в системе газ—шлак—металл и прежде всего влияние потока кислорода на потоки остальных компонентов системы.

1. Zhang L., Thomas B. G. State-of-the-Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness // ISIJ International. — 2003. — 43, № 3. — P. 271–291.
2. The Production of Steels Applying 100 % DRI for Nitrogen Removal, the Experience of ArcelorMittal Lazaro Cardenas Flat Carbon / R. Lule, F. Lopez, J. Espinoza et al. // AISTech 2009 Proc. — 2009. — V. I. — P. 489–498.
3. Пельке Р. Д., Эллиотт Дж. Ф. Растворимость азота в жидких расплавах на основе железа // Пробл. современ. металлургии. — 1960. — № 6. — С. 3–28.
4. Морозов А. Н. Водород и азот в стали. — М.: Металлургия, 1968. — 284 с.
5. Растворимость азота в жидком железе / А. Г. Свяжин, Г. М. Чурсин, А. Ф. Вишкарев, В. И. Явойский // Изв. АН СССР. Металлы. — 1974. — № 5. — С. 24–35.
6. Явойский В. И. Газы в ваннах сталеплавильных печей. — М.: Металлургиздат, 1952. — 246 с.
7. Лузгин В. П., Явойский В. И. Газы в стали и качество металла. — М.: Металлургия, 1983. — 232 с.
8. Янке Д. Изменение содержания азота при производстве черных металлов. — Черные металлы. — 1992. — № 2. — С. 3–11.
9. Debra W., Siwka J., Nowosielski Cz. Controlling of the Nitrogen content during EAF — Technology and continuous casting of steel // Archives of Metallurgy and Materials. — 2008. — 53, issue 2. — P. 523–529.
10. Крамаров А. Д. Производство стали в электропечах. Изд. 2-е, перераб. — М.: Металлургия, 1964. — 440 с.
11. Кнютель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Часть 1. Термодинамические и кинетические особенности / Пер. с нем. Г. Н. Еланского. — М.: Металлургия, 1973. — 312 с.
12. Кнютель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Часть 2. Основы и технология ковшовой металлургии / Пер. с нем. Г. Н. Еланского. — М.: Металлургия, 1984. — 414 с.
13. Безобразов С. В. Теоретические основы и технология производства высококачественного феррохрома: Дис. ... д-ра техн. наук. — М., 1984. — 263 с.
14. Клюев М. М., Волков С. Е. Электрошлаковый переплав. — М.: Металлургия, 1984. — 208 с.
15. Латаш Ю. В., Медовар Б. И. Электрошлаковый переплав. — М.: Металлургия, 1970. — 240 с.
16. Pilliod C. F. Variables Affecting the Nitrogen Content of Carbon and Low-Alloy Acid Electric Arc Furnace Steels // Transactions of the American Foundrymen's Society. — 1992. — 100, № 8. — P. 23–25.
17. Пономаренко А. Г., Козлов Ю. Е. О некоторых особенностях массопереноса в оксидных фазах // Известия вуз. Черная металлургия. — 1975. — № 5. — С. 20–25.
18. Кодак А. В. Удаление водорода из стали в процессе электрошлакового переплава: Дис. ... канд. техн. наук. — Донецк, 1985. — 141 с.
19. Снижение содержания азота при выплавке стали в сверхмощной ДСП / Е. Л. Корзун, А. Г. Пономаренко, А. В. Гальченко и др. // Электрометаллургия. — 2001. — № 11. — С. 3–8.
20. Molinero J., Laradogoitia J. J., Bilbao E. New technologies for low nitrogen EAF steelmaking // 6th Eur. Elec. Steelmak. Conf. (Dusseldorf, June 13–15, 1999). — Dusseldorf, 1999. — P. 51–57.

ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»

Поступила 08.12.2009