

UPORABA KISIKOVE SONDE PRI KONTROLI IN VODENJU PROCESA IZDELAVE JEKLA

USE OF OXYGEN PROBES BY THE MEASUREMENT AND THE PROCESS CONTROL IN STEEL PRODUCTION

B. KOROUŠIĆ¹, T. GODICELJ², A. ROZMAN³

¹Inštitut za kovinske materiale in tehnologije - IMT, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana

²Jeklo Štore, d.o.o.

³Metal Ravne, d.o.o., Ravne na Koroškem

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

JEKLO-ŠTORE in METAL-RAVNE uporabljajo že dalj časa kisikove-potrošne sonde za direktno določevanje aktivnega kisika v tekočem jeklu. V obeh jeklarnah se od januarja 1997 skoraj redno za večino šarž izvaja merjenje kisika s kisikovimi sondami v električni obločni peči (EOP) tik pred prebodom. Vsebnost aktivnega kisika se uporablja bodisi za kontrolo ogljika ali za uspešno izvajanje dezoksidacije jekla in določevanje količine zlitin. Redna uporaba kisikove sonde omogoča natančnejše določevanje vsebnosti ogljika v EOP in direktno prispeva k popoljšanju kvalitete jekla in predvsem izkoristka taline.

Ključne besede: kisikova sonda, kontrola ogljika in dezoksidacije, izboljšanje kvalitete, zmanjšanje stroškov

Steelworks JEKLO-ŠTORE and METAL-RAVNE started using expendable probes for the determination of the active oxygen content in early 1980. Since January 1997, the shops have been determining and controlling the oxygen content of the bath at turn-down on almost every heat. The oxygen content is used to determine the carbon level before LF - practice or for optimal determination of the deoxidation and alloy addition schedules for most steel grades. Through the use of oxygen probes, tighter carbon and oxygen control in electric-arc furnace (EAF) can be made but also quality and yield have been improved.

Key words: oxygen probe, carbon level and deoxidation control, quality improvements, cost reduction

1 UVOD

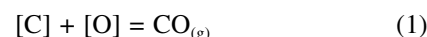
Že dalj časa je znano, da je ključna faza izdelave jekla kontrola kisika v talini in pravilno izpeljana dezoksidacija jekla pred začetkom litja. Bolj ko se zaostrejo zahteve po višji kvaliteti jekla in bolj ko se ožijo predpisane meje za kemijsko analizo, tem bolj postaja aktualno vprašanje natančne nastavitve ciljne vsebnosti aluminija in žvepla v tekočem jeklu.

Direktno merjenje aktivnosti kisika v talini s komercialnimi sondami je danes rutinsko opravilo, ki skupaj z računalniško podprtimi metodami vodenja izdelave šarže pomeni osnovo sodobne jeklarske tehnologije.

V prispevku bomo pokazali nekatere rezultate uporabe kisikove sonde pri kontroli aktivnega kisika v fazi izdelave jekla v elektro-obločni peči pred prebodom v agregate ponovčne metalurgije. Cilj uporabe tovrstne tehnologije je natančna povezava med vsebnostjo aktivnega kisika ter ogljika v tekočem jeklu na eni strani in predpriprava optimalnih pogojev vpihovanja ogljika s ciljem znižanja stroškov za dezoksidacijo jekla z aluminijem in doseganje boljšega izkoristka v EOP (Električna Obločna Peč).

2 TEORETIČNE OSNOVE ODVISNOSTI MED AKTIVNIM KISIKOM IN OGLJIKOM V TEKOČEM JEKLU

V fazi izdelave jekla v elektro-obločni peči poteka intenzivna oksidacija ogljika, ki jo opisujemo z reakcijo:



kjer pomeni:

[C], [O] ogljik in kisik raztopljeni v talini
CO_(g) CO v plinskem stanju.

Pod pogoji, ki so blizu ravnotežnem stanju (intenzivno mešanje taline zaradi izkuhanja taline), velja naslednja zveza med kisikom in ogljikom¹:

$$\log\left(\frac{P_{CO}}{a_C \cdot a_O}\right) = \frac{935}{T} + 2,15 \quad (2)$$

Opisana ravnotežna konstanta med ogljikom in kisikom je že večkrat opisana v strokovni literaturi²⁻⁴ in jo lahko z veliko zanesljivosti uporabimo za analizo oksidacije ogljika.

Osnovna značilnost reakcije ogljika s kisikom glede na termodinamične pogoje je zelo majhen, skoraj zanemarljiv vpliv temperature. V področju vsebnosti ogljika pod 0,1% lahko njegov vpliv in drugih vsebovanih prisotnih elementov (Si, Mn, P, S...) zanemarimo, kar pomeni, da lahko enačbo (2) zapišemo v bolj znani obliki:

$$\log (\%C \cdot a_O) = \log p_{CO} - \frac{935}{T} + 1,85 \quad (3)$$

kjer je

a_O aktivnost kisika v ppm

P_{CO} tlak CO v talini v fazi oksidacije ogljika.

Pri ravnotežnem tlaku p_{CO} = 1 bar dobimo iz enačbe (3) pri temperaturi 1600°C znano vrednost produkta %C·a_O (znanega kot Vacher-Hamiltonova konstanta):

$$\%C^*a_o = 22,4 (a_o \text{ v ppm})$$

Praktične meritve aktivnosti kisika v različnih talilnih agregatih (konvertor, EOP) so pokazale, da so vrednosti produkta $\%C^*a_o$ odvisne predvsem od tlaka CO oziroma globine potopitve kisikove sonde v fazi merjenja.

Empirično dobljena korelacija med aktivnim kisikom in ogljikom sledi termodinamični zakonitosti in jo lahko izpeljemo iz enačbe (3):

$$\log a_o(\text{ppm}) = A + B \cdot \log [\%C] \quad (4)$$

pri čemer sta konstanti A in B odvisni od razmer v talilnem agregatu (predvsem od intenzitete izkuhanja CO in veliko manj od temperature taline).

Pri talinah z vsebnostjo ogljika nad 0,1% se začneja kazati razlika med aktivnostjo ogljika - a_c in [%C] zaradi vpliva ogljika, kar v termodinamičnih pogojih zapišemo s znano relacijo:

$$\log a_c = \log [\%C] + \log f_c \quad (5)$$

pri čemer f_c označuje skupni koeficient aktivnosti ogljika, ki upošteva celotno sestavo tekočega jekla v trenutku merjenja s kisikovo sondo.

Kot je znano, vrednost $\log f_c$ lahko izračunamo s tki. parametri interakcije: e_j^i , kjer indeks - i pomeni element, ki vpliva na aktivnost elementa - j. Konkretno za ogljik lahko zapišemo naslednjo termodinamično odvisnost med aktivnostjo in vsebnostjo ogljika:

$$\log f_c = \sum_i [\%X_i] \cdot e_c^i \quad (6)$$

3 PRAKTIČNE MERITVE AKTIVNEGA KISIKA V EOP

Meritve aktivnosti kisika v EOP smo izvedli v Jeklu d.o.o v Štorah. Izvedli smo približno 350 meritev, in sicer predvsem v EOP. Rezultate teh meritev smo razdelili v dve skupini.

- Prva skupina meritev je bila izvedena ob raztalitvi vložka, to je pri t.i. 1. vzorcu, ki ga vzamemo iz EOP. Koncentracije ogljika ob raztalitvi se glede na kemično sestavo jekla, ki se izdeluje v peči, gibljejo med 0,20 in 1,00% ogljika, temperature taline pa se gibljejo med 1510°C in 1580°C. Osnovni namen meritev koncentracije aktivnega kisika ob raztalitvi vložka je predvsem hitra ocena vsebnosti ogljika v talini na osnovi izmerjene aktivnosti kisika in temperature taline s kisikovo sondo.
- Druga skupina meritev je v zvezi z meritvami aktivnosti kisika v EOP po končanem procesu oksidacije ogljika oziroma tik pred prebodom taline iz EOP v ponovco. Uporaba kisikove sonde in s tem kontrola kisika po končanem procesu oksidacije oziroma tik pred prebodom daje jeklarju naslednje praktične informacije:
 - Pri kvalitetah jekla, kjer je po končani oksidaciji vsebnost ogljika v talini $C < 0,20\%$, se z uvedbo te metode lahko izognemo jemanju dodatne t.i. 2.

probe in s tem skrajšamo čas izdelave jekla v EOP (*tap to tap*) za približno 7 minut.

- Občutno se izboljša natančnost dodanja potrebne količine aluminija za dezoksidacijo taline v ponovci pred dodatkom potrebnih ferozlitin, kar prispeva k boljšem izkoristku postopka legiranja taline v ponovci.
- Omogočena je uporaba optimalnih količin cenejših ferolegur, z višjo vsebnostjo ogljika, saj lahko na ta način proces oksidacije taline vodimo do želene vsebnosti ogljika pred prebodom. S tem se tudi lahko izognemo pretirani oksidaciji taline, ko vsebnost ogljika v talini pade pod $C < 0,07\%$, kar je odvisno od ustreznega naraščanja vsebnosti prostega kisika, ki je nad 400 ppm.
- Vpeljana metoda omogoča racionalno izvedbo preddezoksidacije taline pred prebodom iz EOP z metodo ogljičenja taline (vpihanje manjših količin ogljika v količinah cca. 4-6 kg/t, direktno v talino).

4 ANALIZA DOBLJENIH REZULTATOV

Na osnovi teoretično opisanih zakonitosti v poglavju 2 in analize dosedanjih eksperimentalnih rezultatov, objavljenih v literaturi¹, lahko z gotovostjo definiramo korelacijo med aktivnim kisikom in ogljikom v obliki enačbe (4).

Vrednosti korelacijskih enačb omogočajo, da ocenimo parcialni tlak CO v času merjenja, kar je pomembna informacija o stanju taline.

4.1 Rezultati meritev aktivnega kisika v jeklarni ŠTORE

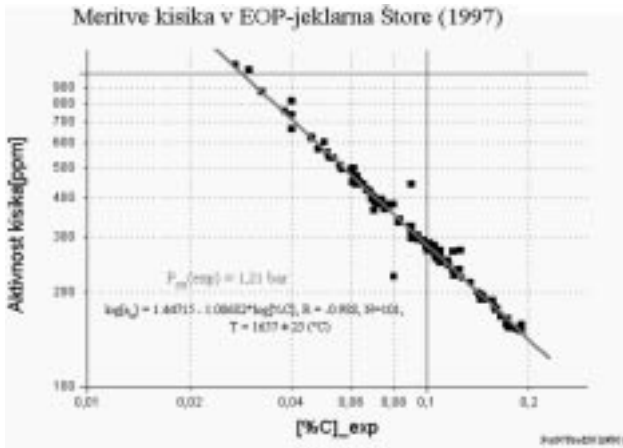
Detajlna analiza vpliva vsebnosti ogljika in temperature na topnostni produkt $[\%C]^*a_o$ je še v teku, toda dosedanja rezultata kažejo, da je ta vpliv zanemarljiv, dokler se vsebnost ogljika v talini giblje pod 0,2%.

Na **sliki 1** je prikazana korelacija med izmerjeno aktivnostjo kisika in vsebnostjo ogljika za obdobje februar - avgust 1997. Izvedeno je bilo 106 meritev kisika s sondo CELOX.

S **slike 1** je razvidno, da je bila povprečna temperatura taline v EOP $1657 \pm 25^\circ\text{C}$ in da je bila vsebnost ogljika pod 0,2%. Iz dobljene relacije smo izračunali povprečni tlak p_{CO} v talini v trenutku merjenja, ki je 1,21 bara in se lepo ujema s ugotovitvami drugih avtorjev. Koeficient korelacije $R = -0,988$, pomeni, da le približno 1% vseh rezultatov leži zunaj premice.

Zato je razumljivo, da se konstanta ravnotežja za reakcijo (1), opisana z enačbo (2) po podatkih Schürmann-a¹, praktično povsem ujema z rezultati naših meritev (**glej sliko 2**).

Zato je bilo pričakovati, da bo natančnost zadevanja vsebnosti ogljika na osnovi dobljene korelacije zelo visoka, kar tudi potrjujejo rezultati primerjave med izračunano in dejansko ugotovljeno vsebnostjo ogljika v talini (**glej sliko 3**).



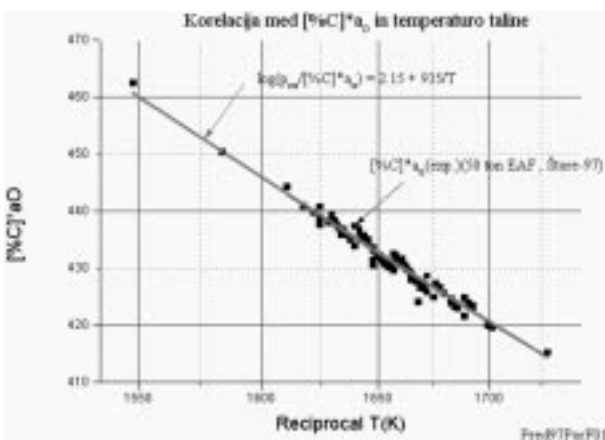
Slika 1: Korelacija med izmerjeno aktivnostjo kisika in vsebnostjo ogljika v EOP (N = število meritev)
Figure 1: Correlation between the active oxygen content and carbon content in EAF (N = number of measurements)

Natančnost določevanja vsebnosti ogljika je okrog $\pm 0.015\%$, kar povsem ustreza zahtevam vsakdanje prakse v tej tehnološki fazi izdelave jekla.

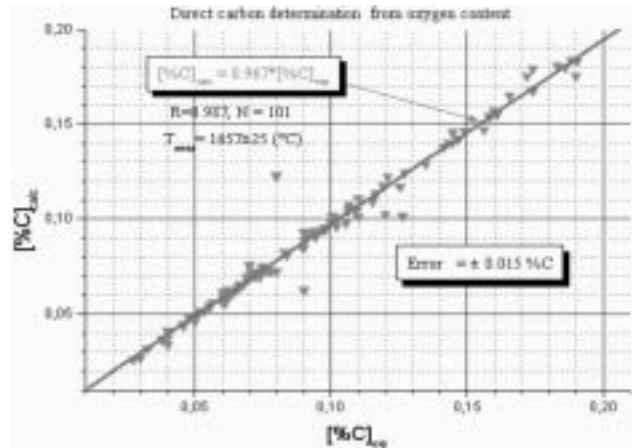
1.2 Rezultati meritev aktivnega kisika v jeklarni METAL RAVNE

V jeklarni 2 v METALU RAVNE poteka taljenje jekla v t.i. OBT (oval bottom tapping) - elektro-obložni peči nazivne moči 36 MW. Zaradi intenzivnega taljenja in ugodnih oksidacijskih razmer (pogosto povezanih s tehnologijo za odpravo fosforja) ima tekoče jeklo po raztalitvi in ogrevanju na ciljno temperaturo vsebnosti ogljika pod 0,1%. Posledica tega so visoke vsebnosti kisika pri temperaturah okrog 1660°C, kar povzroča velike težave pri izvajanju dezoksidacije taline v ponovnem agregatu VAD (vacuum arc decarburization).

Tehnologija, ki jo sedaj razvijamo v Slovenskih železarnah, sloni na principu, da se del kisika v talini veže že v EOP peči pred prebodom z vpihavanjem



Slika 2: Ocena ravnotežne konstante za reakcijo $[C] + [O] = CO_{(g)}$
Figure 2: Equilibrium constant for the reaction $[C] + [O] = CO_{(g)}$ and results of the direct measurement of the active oxygen content



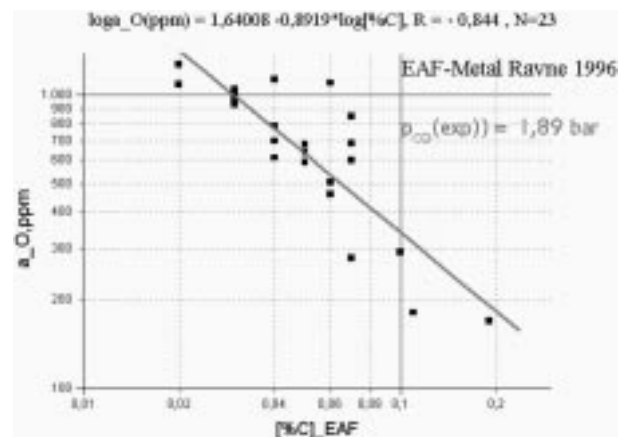
Slika 3: Primerjava natančnosti ocene vsebnosti ogljika na osnovi rezultatov sonde (N = število meritev)
Figure 3: Comparison of the calculated carbon content against analysed carbon content (N = number of measurements, error' = napaka)

ogljika v količinah približno 2-6 kg/t, s čimer se del kisika takoj veže na ogljik in v obliki CO zapušča talino. Pri tem se nekoliko zniža prebodna temperatura in izvrši delna redukcija oksidov v žilindri, kar poveča skupni kovinski izkoristek za nekaj procentov.

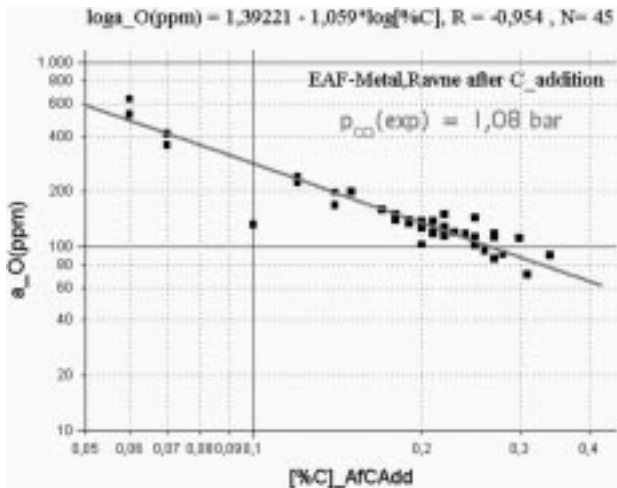
Na **sliki 4** so prikazani rezultati merjenja aktivnega kisika v talini pred vpihovanjem ogljika.

Vpihovanje ogljika v talino ima za posledico padec njene temperature in, kot kaže **slika 5** tudi padec parcialnega tlaka CO:

Med vpihovanjem ogljika v tekoče jeklo poteka vrsta kemijskih reakcij (ogljik se najprej raztopi v talini, nato prične reakcija med ogljikom in kisikom, raztopljenim v tekočem jeklu, in nazadnje še redukcija oksidov v žilindri).



Slika 4: Korelacija med aktivnim kisikom in ogljikom v OBT-EOP, Metal Ravne pred začetkom vpihovanja ogljika v talino (1650 < T (°C) < 1720)
Figure 4: Correlation between active oxygen content and carbon content in OBT-EAF in Metal Ravne before blowing of carbon in the melt (1650 < T (°C) < 1720)



Slika 5: Korelacija med aktivnim kisikom in ogljikom v OBT-EOP, Metal Ravne po končanem vpihovanju ogljika v talino ($1620 < T$ (°C) < 1680)

Figure 5: Correlation between active oxygen content and carbon content in OBT-EAF in Metal Ravne after blowing of carbon in the melt ($1650 < T$ (°C) < 1720)

Zgled:

Temperatura taline pred pričetkom vpihovanja ogljika je 1721°C, izmerjena aktivnost kisika 1632 ppm pri $C = 0,0185\%$.

Po končanem vpihovanju 220 kg ogljika pade temperatura taline na 1650°C in aktivnost kisika na 542 ppm pri istočasnem dvigu vsebnosti ogljika na 0,052%.

Prihranek aluminija za preddezoksidacijo ocenimo na osnovi empirične korelacije, ki jo opisuje enačba (7):

$$\text{Poraba Al (kg/t)} = 0,18 - 1,41 \cdot \log [\%C] \quad (7)$$

Pred vpihovanjem ogljika bi za dezoksidacijo taline porabili 2,62 kg Al/t jekla in po vpihovanju 220 kg ogljika le 1,99 kg Al/t.

Prihranek aluminija za preddezoksidacijo, ocenjen po tej metodi, je:

$$\text{Prihranek Al (kg/t)} = 2,62 - 1,99 = 0,63$$

V resnici je prihranek še veliko večji. Kot kažejo naše najnovejše raziskave⁵, korelacijska enačba (7) ne upošteva znižanja vsebnosti oksidov v žlindri po vpi-

hovanju ogljika in je dejansko treba upoštevati novo korelacijo med porabo aluminija in aktivnostjo kisika, ki jo prikazuje enačba (8):

$$\text{Poraba Al (kg/t)} \approx 0,50 + 0,001 \cdot \Delta a_O \text{ (ppm)} \quad (8)$$

Ocena prihranka aluminija za dezoksidacijo po tej metodi je veliko bližja realnemu stanju in je

$$\text{Prihranek Al (kg/t)} = 0,50 + 0,001 \cdot (1632 - 542) = 1,67$$

pri čemer je $a_O = 1632$ ppm aktivnost kisika (pred pričetkom) in $a_O = 542$ ppm (po končanem) vpihovanju ogljika v talino.

5 SKLEP

1. Meritve aktivnega kisika v elektro-obločni peči v jeklarni Štore in Metalu Ravne so pokazale, da obstaja visoka stopnja korelacije med vsebnostjo ogljika in aktivnostjo kisika v talini.
2. Zelo pomemben faktor pri teh meritvah je parcialni tlak CO, ki je produkt kemijske reakcije med kisikom in raztopljenim ogljikom v talini.
3. Vpliv temperature taline in vsebnosti ogljika v trenutku merjenja s kisikovo sondo še ni zanesljivo dokazan, pri $C < 0,2\%$ ga lahko zanemarimo.
4. Novejša metoda vpihovanja ogljika v EOP pred prebodom ima vrsto tehnološki prednosti proti standardni praksi izdelave jekla po tehnološki liniji EOP + LF (ladle furnace) oziroma EOP+VAD. Občutno se zniža poraba aluminija pri obdelavi taline z ogljikom pred prebodom iz EOP, istočasno pa se poveča kovinski izkoristek v peči (t.i. metallic yield).

6 LITERATURA

¹ Schürmann, E., K-H Obst, L. Fiege, H-P Kaiser, H. Schäfer: Einfluss des Bodenspülens und des Nachspülens auf die Gleichgewichtseinstellung im System Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff, *Stahl und Eisen*, 105 (1985) 8, 459-462

² Turkdogan, E.T., L.S. Davis, L.E. Leake, C.G. Stevens: *J. Iron Steel Inst.*, 181 (1955) 2, 123-128

³ Schenck, H., K.-H. Gerdorn: *Arch. Eisenhüttenwes.*, 30 (1959) 8, 451-460

⁴ Schenck H., H. Hinze: *Arch. Eisenhüttenwes.*, 32 (1966) 7, 545-550

⁵ Koroušić, B., A. Rozman, J. Lamut: Interne raziskave v Metal, d.o.o. - Ravne 1996