

Dinamični model vakuumske redukcije VOD žlinder

Dynamic Model for Vacuum Reduction of VOD Slag

N. Smajić, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*

Izdelan je dinamični model vakuumske redukcije VOD žlinder, ki skupaj z že preje izdelanim matematičnim modelom vakuumske oksidacije predstavlja dobro osnovo za izdelavo integralnega softwara, ki mora omogočiti ne le zanesljivo računalniško simulacijo in modelne poskuse, temveč tudi optimiranje EOP-VOD tehnologije.

Dynamic model for vacuum reduction of VOD (Vacuum Oxygen Decarburisation) slag was elaborated. The model together with the model of vacuum oxidation which had already been made represents a solid base for an integral software package which should make it possible to perform reliable computer simulation of VOD operation and model tests in order to optimize EAF-VOD technology of the production of stainless steel.

1 Uvod

Vakuumska redukcija je zaključni postopek VOD obdelave pri izdelavi nerjavnih jekel po EOP-VOD dupleks tehnologiji. Obseg redukcije kovinskih oksidov, ki skupaj z dodanim apnom tvorijo VOD žlindro ob koncu oksidacijske ter začetku redukcijske faze VOD obdelave je bistvenega pomena za ekonomičnost proizvodnje oz. za lastno ceno nerjavnega jekla. Poraba reductentov je pomemben strošek, ki lahko v primeru napačno vodene oksidacijske faze tako naraste, da praktično izniči prednosti, ki jih nudi uporaba vakuuma. To je posebno pomembno pri izdelavi nerjavnih jekel z zelo nizkim ogljikom kot so ELC (Extra Low Carbon) ter ELI (Extra Low Interstitials) nerjavna jekla pri katerih oksidacijsko fazo podaljšamo do maksimuma, da bi tako dosegli čim nižjo končno vsebnost ogljika in dušika. V tej zadnji fazi oksidacije se velik del vpihanega kisika porablja za oksidacijo kroma, mangana in železa. Tako nastale kovinske okside skušamo čim bolj kvantitativno reducirati.

2 Redukcijska faza EOP-VOD tehnologije

Osnovni namen redukcijske faze VOD obdelave je redukcija dragega kroma iz žlindre nazaj v talino. Pri tem se ob kromu reducirata tudi Mn in Fe. Z energetskega stališča je najboljši reductent aluminij in najslabši ogljik, ker je pri redukciji z aluminijem najmanjši padec temperature med redukcijo. Toplotna bilanca je sicer najbolj ranljiva točka VOD tehnologije, kar posebej velja pri izdelavi "klasičnih" (0.05–0.10% C) nerjavnih jeklih. V tem primeru je namreč temperatura ob koncu oksidacijske faze običajno med 1620 in 1640°C, kar komaj še zadošča za uspešno redukcijo, dokončno legiranje in litje v jeklnah, ki nimajo ponovne peči (Ladle Furnace—LF) ali VAD (Vacuum Arc Degassing) naprave za ogrevanje taline. Pri izdelavi ELI in ELC nerjavnih jekel so toplotne razmere bolj ugodne, ker je temperatura ob koncu oksidacije približno 1700°C, zaradi česar imamo na razpolago več časa za omenjene tehnološke faze do zaključka izdelave šarže. S termodinamičnega stališča so ugodni pogoji za uspešno redukcijo: čim nižja temperatura, ustrezen prebitek kvalitetnega reductenta tj. visoka aktivnost reductenta ter visoka

aktivnost Cr, Fe in Mn oksidov v VOD žlindri ob visoki bazičnosti.

2.1 Vpliv temperature

Termodinamični izračuni (1,2) kažejo, da je nižja temperatura ugodnejša za redukcijo Cr oksidov iz žlindre ne glede na vrsto trdnega reductenta (Si ali Al). V primeru redukcije s silicijem, ki je običajna zaradi nižjih stroškov, negativen vpliv temperature na redukcijo jasno vidimo iz temperature odvisnosti termodinamičnega ravnotežja, ki ga lahko predstavimo z izrazom:

$$\begin{aligned} \log(\%Cr) &= \\ &= 4.887 - \frac{9966}{T} + 0.34 \log[\%Cr] - \\ &\quad - 0.178 \log[\%Si] - 1.721 \log\left(\frac{CaO}{SiO_2}\right). \end{aligned} \quad (1)$$

2.2 Vpliv bazičnosti

Večja bazičnost žlindre je ugodnejša (3) za potek redukcije. Če bazičnost opredelimo kot razmerje med CaO in SiO₂, potem velja teoretična enačba (1), ki poleg vpliva temperature zajema tudi vpliv bazičnosti. S statistično obdelavo velikega števila industrijskih šarž je (3) ugotovljena dobra korelacija med temperaturo in bazičnostjo na eni ter vsebnostjo (nereduciranega) kroma v žlindri na drugi strani. Ustrezna regresijska enačba ima obliko:

$$\begin{aligned} \log(\%Cr) &= \\ &= 1.118 + \frac{949}{T} - 0.55 \log[\%Cr] - 0.154 \log[\%Si] \\ &\quad - 0.508 \log\left(\frac{CaO}{SiO_2}\right) \end{aligned} \quad (2)$$

Praksa—enačba (2)—torej kaže, da je vpliv temperature na redukcijo kroma pozitiven! Ker s kinetičnega stališča, za čim hitrejši potek redukcije potrebujemo močno mešanje taline tj. povečano specifično porabo argona v fazi redukcije

ob močnem vakuumiranju in dobro tekočo žlindro primerne bazičnosti, lahko zaključimo, da prevladujejo kinetični faktorji, ker a) dosegamo manjšo stopnjo redukcije, kot jo napoveduje enačba (1) in b) obseg redukcije v nasprotju s teoretično enačbo (1) raste s temperaturo, ker je žlindra bolj tekoča in je masni prenos boljši.

2.3 Vpliv vakuuma in argona

Z ozirom na to, da se za redukcijo žlindre uporabljajo trdni reducenti Si in Al pri redukciji Cr, Mn in Fe oksidov nastanejo SiO₂ in Al₂O₃. Ker v redukcijskih reakcijah ne nastopajo plini, vakuum ne vpliva na termodinamiko teh reakcij. Enako velja za argon, vendar pri tem ne smemo spregledati vpliva vakuuma in argona na kinetiko redukcijskih reakcij. Mešanje z argonom ima zelo pomemben kinetični učinek, saj prispeva k hitrejšemu in bolj popolnemu prenosu reaktantov k reakcijski coni in reakcijskih produktov iz reakcijske cone ter tako omogoča nadaljevanje reakcije. Vpliv vakuuma je v tem, da močno poveča turbulenčni učinek argona in energijo mešanja. Zato moramo v redukcijski fazi povečati intenziteto vpihovanja argona z običajne 1–2 litra na minuto in toni po možnosti na 4–6 l/min.t. Vakuum prav tako ojačamo do maksimuma. Redukcijska faza naj poteka vsaj 10 minut v vakuumu pod 1 milibar.

3 Dinamični model redukcije

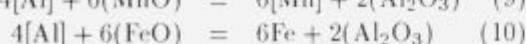
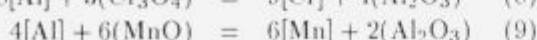
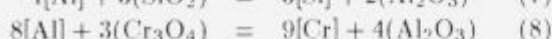
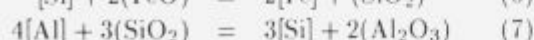
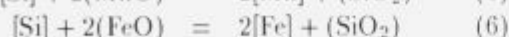
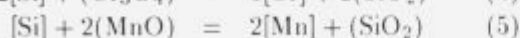
3.1 Osnovne predpostavke

Osnovne predpostavke izdelanega modela so:

- Temperatura v vseh točkah sistema, ki ga sestavljajo talina, žlindra in plinska faza je enaka tj. v tako definiranim sistemu ni temperaturnih gradientov. Temperatura se spreminja s časom zaradi toplotnih izgub in reakcijske toplote.
- Redukcijske reakcije potekajo izključno na medfazni reakcijski površini žlindra/talina.
- Kot reaktanti nastopajo v vlogi reducentov le silicij in aluminij, raztopljena v talini tj. [Si] in [Al], oksidne komponente žlindre (Cr₃O₄), (FeO) in (MnO) ter le izjemoma SiO₂. Ker so vsi reaktanti in reakcijski produkti kondenzirane faze, vakuum nima vpliva na termodinamično ravnotežje redukcijskih reakcij.

3.2 Termodinamične osnove

Skladno z omenjenimi osnovnimi predpostavkami je jedro izdelanega modela algoritem, ki izvaja termodinamično analizo sistema Fe – Cr – C – Si – Mn – Al – O, v katerem nastopajo naslednji potencialni reaktanti in reakcijski produkti: [Cr], [Si], [Mn], [Al], (FeO) (MnO), (SiO₂), (Cr₃O₄) in (Al₂O₃). Upoštevane so naslednje reakcije:



Potrebne termodinamične podatke za izračune ravnotežnih stanj smo dobili v literaturi^{4–25}.

3.3 Kinetični parametri

Glavni problem pri izdelavi dinamičnega modela redukcije VOD žlindre je izbira ustreznih kinetičnih parametrov oz. predpostavk. S termodinamično analizo lahko namreč precej zanesljivo ugotovimo, katera izmed reakcij (3–10) je najbolj verjetna v odvisnosti od temperature, bazičnosti in sestave taline in žlindre. Bolj zahtevno je vprašanje reakcijske hitrosti vsake izmed reakcij (3–10). V model odvisnosti moramo vgraditi kinetično konstanto temperature, bazičnosti, mešanja, aktivnosti reaktantov in produktov, etc. Ustreznih kinetičnih parametrov oz. vrednosti v literaturi ni. V strokovni literaturi^{4,5} so zelo redki empirični podatki, iz katerih lahko vidimo npr. porast vsebnosti mangana v talini po določenem času redukcije s silicijem, ki se seveda nanašajo na specifične pogoje. Poleg teh podatkov smo uporabili tudi nekatere povprečne vrednosti, ki veljajo za 65 tonsko VOD napravo in tehnologijo v jeklarni 1 Železarne Jesenice. Na ta način smo dobili le povprečne vrednosti, ki veljajo le v danih razmerah in zato brez dodatnih predpostavk ne omogočajo izračuna poteka redukcije tj. časovne odvisnosti koncentracij posameznih reaktantov in produktov. Za prakso sicer ni bistveno, v kakšni meri se ujemata dejanski in simulirani potek redukcije—če je končni rezultat ob koncu poteka enak. Zaenkrat se moramo s tem zadovoljiti, čeprav je jasno, da je ta empirični pristop zelo pomanjkljiv, posebno, če želimo dobiti vpogled v mehanizem poteka redukcije. Za dejansko kemijsko kinetiko reakcij (3–10) pa lahko rečemo, da je irelevantna ne le za prakso, temveč tudi nasploh. Prvič zato, ker ni mogoče eliminirati vpliva mešanja in drugič, ker je splošna hitrost redukcije brez dvoma določena tj. omejena s hitrostjo difuzije. V modelu upoštevamo, da na hitrost redukcije vplivajo: temperatura, bazičnost, aktivnosti reaktantov, aktivnosti reakcijskih produktov ter energija mešanja.

4 Računalniška simulacija

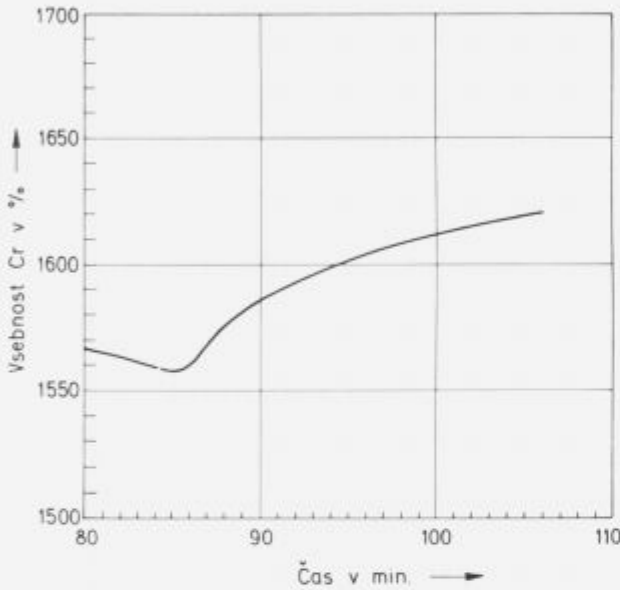
4.1 Umerjanje modela

Po izdelavi matematičnega modela smo izdelali računalniški program, ki omogoča računalniško simulacijo vakuumske redukcije v industrijskih VOD pogojih na računalnikih, ki so kompatibilni z IBM PC, XT in AT. Šele potem je bilo mogoče pristopiti k umerjanju izdelanega modela. Tokrat tega ni bilo možno opraviti z tako imenovano "a posteriori" analizo šaržnih kartonov, ker v njih ni vseh potrebnih podatkov oz. so le-ti zelo pomanjkljivi in nezanesljivi. Zato smo za umerjanje uporabili že omenjene^{4,5}, čeprav le okvirne podatke. Številne potrebne podatke smo predpostavili. Gre predvsem za vrednosti kalibracijskih konstant ter tistih empiričnih konstant, ki jih sploh ni mogoče meriti oz. bi to bilo neracionalno, drago, nevarno, dolgotrajno, itd. kot je npr. koeficient masnega prenosa, dejanska bazičnost, toplotno prenosno število, itd. Uspešnost umerjanja smo preiskovali s simulacijo in z modelnimi poskusi ter s primerjavo rezultatov modela z rezultati iz industrijske prakse.

4.2 Simulacija vakuumske redukcije žlindre

Po izvršenem prilagajanju modela oziroma izbiri kalibracijskih konstant, ki so vključene v model z namenom optimalnega usklajevanja modela s prakso v Železarni Jesenice, smo izvedli osnovno testiranje, ki vključuje opredelitev občutljivosti in kalibracijo. Osnovno testiranje nam

pokaže ali model pri modelnih poskusih daje logične rezultate v kvalitativnem smislu. Opredelitev občutljivosti je zelo pomembna za uporabnost izdelanega modela. Model mora biti čim manj občutljiv na morebitne manjše napake in nepreciznosti vhodnih podatkov ter na vrednosti že omenjenih arbitrarnih konstant. Osnovno testiranje modela je bilo uspešno—model namreč daje logične rezultate tudi analiza občutljivosti modela je dala dobre rezultate. Kot primer uspešne simulacije redukcije žlindre pri VOD obdelavi v primeru proizvodnje feritnega jekla s 17% Cr in 0.03% C, kar okvirno ustreza kvaliteti AISI 444, navajamo sliki 1 in 2.

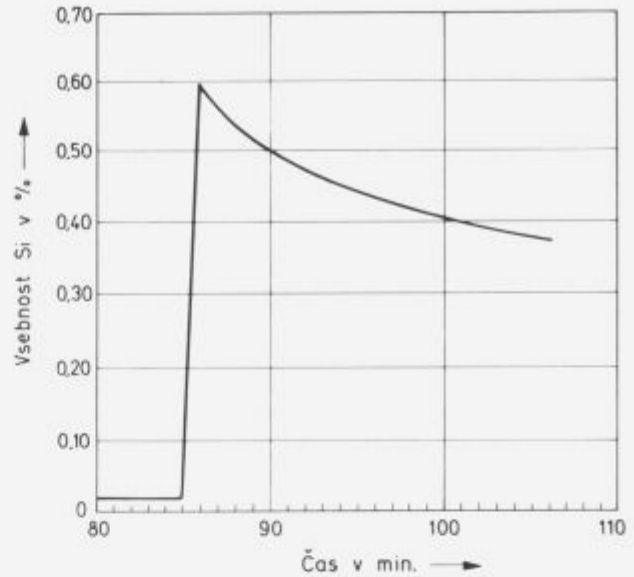


Slika 1. Računalniška simulacija vakuumske redukcije VOD žlindre s ferossilicijem. Potek redukcije kroma.

Figure 1. Computer simulation of vacuum reduction of VOD slag carried out with ferrosilicon addition. The reduction of chromium.

4.3 Modelni poskusi

Osnovni namen modelnih poskusov je, da z računalniško simulacijo ugotovljamo optimalne tehnološke parametre in delovne pogoje ter tako optimiramo tehnologijo. Vzemimo na primer vprašanje oksidacije kroma v žlindro in redukcije kroma iz žlindre nazaj v talino. Pri izdelavi feritnega jekla s 16–17% Cr, ki mora imeti maksimalno 0.03% C moramo vedeti, ali je bolj racionalno, da talina pred začetkom vakuumiranja vsebuje 17% Cr ali npr. samo 15% Cr. Kakšne so v obeh primerih izgube kroma z oksidacijo v žlindro? Ali je bolj smotno z manjšo začetno vsebnostjo kroma znižati količino kroma, ki se oksidira v žlindro in na koncu dolegirati z dodatkom Fe-Cr s.a. ali začeti s talino, ki ima 17% Cr in se z daljšo redukcijo ter večjo porabo reducентов (Al in Fe-Si) popolnoma izogniti uporabi Fe-Cr s.a.? Koliko kroma se sploh oksidira v žlindro v prvem in koliko v drugem primeru? Kako na to vpliva začetna temperatura taline? Odgovore na ta vprašanja lahko dobimo le z izvedbo ustreznih modelnih poskusov. S takimi "eksperimenti" lahko opredeljujemo vpliv posameznih tehnoloških parametrov oziroma optimiramo proizvodno tehnologijo.



Slika 2. Računalniška simulacija poteka gibanja silicija med vakuumsko redukcijo s ferossilicijem.

Figure 2. Computer simulation of the reduction of VOD slag with ferrosilicon. Silicon content of melt during the reduction.

5 Zaključki

- Izdelali smo osnovno verzijo dinamičnega modela vakuumske redukcije VOD žlinder, ki omogoča relativno uspešno simulacijo procesa vakuumske redukcije Cr_2O_3 , MnO in FeO v delovnih pogojih, ki ustrezajo industrijski 90 tonski VOD napravi (temperatura 1550–1750°C, tlak 100 Pa–0.1 MPa, P_{CO} 0.1 MPa–10 Pa).
- Grobo umerjanje modela smo sicer opravili, vendar bo njegovo nadaljnje izpopolnjevanje in umerjanje možno šele potem, ko bomo dobili praktične rezultate dobljene z izdelavo večjega števila šarž, kar nam bo šele omogočilo prilagajanje modela našim razmeram in pogojem v jeklarni Bela.

6 Literatura

- 1 Mc Coy et al., *Electr. Furn. Conf. Proc.* (21), str. 17–26, 1963.
- 2 Hilty, D.C. cit. v *Handbook of Stainless Steel*, 3–32, 1977.
- 3 Peckner, D.: *Handbook of Stainless Steel*, str. 3–26, Mc Graw Hill Book Inc., N.Y. 1977.
- 4 Otto J. et al., *Stahl und Eisen* 96 (1976) 1939/45.
- 5 Otto J., *Disertacija*, Aachen 1975.
- 6 Ban-ya et al., *Tetsu-to-Hagane*, 60, (1974), p. 1443, October 1980, S. 835.
- 7 J. F. Elliot et al., *Thermochemistry for Steelmaking*, vol. 2, Addison-Wesley, London 1963.
- 8 F. Tsukamoto, *Transactions of ISIJ*, 26, 1986, s. 273/81
- 9 C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley, Cambridge 1952.
- 10 B. I. Leonovič et al., *Metalli*, No. 4, 1980.
- 11 Fujio Ishii et al., *Tetsu-to-Hagane* 68, 1982, str. 946/55.
- 12 K. Mori, *Transactions of ISIJ*, 28, 1988, 246–261.
- 13 N. P. Vladimirov et al., *Metalli* št. 5, 1973, str. 89–95.
- 14 M. Murakami et al., *Transactions ISIJ*, 27, 1987.

- ¹⁵ K. Ishihara et al., Proceedings of 100th ISIJ Meeting, October 1980, S. 836.
- ¹⁶ K. Mori et al., Tetsu-to-Hagane, 52, 1966, 1443/45.
- ¹⁷ V.P. Luzgin et al., Izvestija VUZ, Černaja Metal., 9, 1963, 50/54.
- ¹⁸ S. Matoba et al., Tetsu-to-Hagane, 13, 1977, 1953/64.
- ¹⁹ J.V. Javojiskij, Izvestija VUZ, Černaja Met. 7, 1977.
- ²⁰ J. Sawamura, Tetsu-to-Hagane, 13, 1977, 1953/64.
- ²¹ E.T. Turkdogan et al., Trans. Metall. Soc. AIME, 227, 1963.
- ²² K. Schwerdtfeger in J. Engell, Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, 35, 1964, 533/40.
- ²³ M. Schmidt et al., Stahl und Eisen, 88, 1968, 153.
- ²⁴ H. Bauer et al, ibid. 90, 1970, str. 725.
- ²⁵ T. Fuwa in J. Chipman, Trans. Metall. Soc. 218, 1960, s. 887.