

Kontrola kisika in aluminija s kisikovo sondo v kombinaciji z napravo za streljanje Al žice (1. del)

B. Koroušič¹, H. Ploštajner², A. Šteblaj³, F. Tehovnik¹

UDK: 543.5.:669.046.55
ASM/SLA: S11r, EGq, Al, D11r, 1—53, U4k

Opisano je trenutno stanje merilne tehnike za direktno določevanje aktivnega kisika v slovenskih železarnah. Metoda kisikove sonde se danes uporablja kot rutinska tehnika, ki je postala še bolj aktualna z uvedbo ponovne metalurgije v sodobne jeklarne.

Opisane so standardne komercialno izdelane sonde, firme FERROTRON in ELECTRONITE, in poudarjene njihove osnovne značilnosti. Izpeljana je matematična odvisnost med aktivnostjo kisika, temperaturo taline in vsebnostjo topnega aluminija v talini ter izvršena primerjava s praktičnimi rezultati merjenja s sondami FOX v železarni Štore.

V zadnjih 10 letih so jeklarji dokončno spoznali, da je ena od ključnih nalog ponovne metalurgije natančna kontrola dezoksidacije jekla. Čim bolj se zaostrujejo zahteve po višji kvaliteti jekla (čisto jeklo) ob istočasnem znižanju proizvodnih stroškov, tem bolj postaja aktualno vprašanje natančne nastavitve načrtovane vsebnosti aluminija v tekočem jeklu¹.

Direktno merjenje aktivnosti kisika v talini s komercialnimi sondami je danes rutinsko opravilo, ki skupaj s sodobnimi metodami dodajanja (streljanja) Al in drugih dodajnih materialov predstavlja novo tehnologijo v sodobnih jeklarnah.

Oprema za uspešno izvajanje direktnega merjenja kisika in hitro določevanje aluminija v tekočem jeklu

V številnih publikacijah v strokovni literaturi, kakor tudi nekaterih prispevkih avtorja in sodelavcev, je natančno opisana metoda merjenja kisika s komercialnimi sondami.

Želeli bi pokazati nekatere značilnosti uporabe kisikovih sond v slovenskih železarnah in poudariti bistvene značilnosti današnjega stanja.

Železarna Jesenice:

Prvo komercialno sondo tipa FOX je nabavila Železarna Jesenice že leta 1979 od firme Keller (Zahodna Nemčija). Kisikova sonda je bila zgrajena po sodobnem konceptu:

standardna elektroda: Cr/Cr₂O₃
Mo-elektronski vodnik
digitalna obdelava signalov: T, E, a₀

S to sondo so bile izvršene številne meritve zlasti pri izdelavi avtomatnih jekel ter drugih nizko legiranih jekel in se še danes uspešno uporablja, zlasti v raziskovalne namene.

V letu 1986 je nabavljena nova kisikova sonda tipa CELOX, firme Elektro-nite.

To je sodobna izvedba sonde, ki uporablja t. i. Celox-sonde, kar pomeni, da ima kot referenčno elektrodo — Cr/Cr₂O₃, Fe — je elektronski vodnik, digitalna obdelava signalov: T, E, a₀

Merilna naprava ima vgrajen algoritem za direktno preračunavanje aktivnosti kisika v vsebnost topnega aluminija. Sonda je inštalirana v stari jeklarni in je namenjena predvsem za hitro določevanje vsebnosti Al v jeklih, ki se odlivajo na konti-napravi.

Železarna Ravne:

Za potrebe občasnih meritev pri uvajanju novih kvalitet in iskanju vzrokov za motnje pri izvajanju tehnologije uporablja železarna Ravne starejšo izvedbo kisikove sonde tipa FOX-FT03, firme Ferrotron.

Karakteristike sonde so:

referenčna elektroda: Cr/Cr₂O₃
elektronski vodnik: C + Al₂O₃
digitalna obdelava signalov: T, E, a₀

Železarna Štore:

V letu 1986 je nabavljena nova, najmodernejša izvedba kisikove sonde tipa FOX-FT05, firme Ferrotron. Sonda ima vgrajen manjši računalnik, ki omogoča editiranje osnovnih enačb, kar močno razširja njeno uporabo.

Karakteristike sonde so:

referenčna elektroda: Cr/Cr₂O₃
elektronski vodnik: C + Al₂O₃
digitalna obdelava signalov: T, E, a₀

Zaradi 4-kanalne izvedbe sonda omogoča uporabo različnih tipov sond (FOX, CELOX, POLDI).

¹ — Blaženko Koroušič, dr. mag., dipl. ing. met., Franc Tehovnik, dipl. ing. met., Metalurški inštitut, Lepi pot 11, 61000 Ljubljana

² — Hinko Ploštajner, dipl. ing. met., Železarna Štore, Štore

³ — Anton Šteblaj, dipl. ing. met., Železarna Jesenice, 64270 Jesenice

** Originalno objavljeno: ŽZB 23, 1989, 3

*** Rokopis prejet: 1989-05-05

Metalurški inštitut — Ljubljana:

V letu 1983 je bila nabavljena kisikova sonda tipa FOX-FT03 z vgrajenim algoritmom za preračunavanje Al. Vse druge karakteristike so identične, kot pri sondi v železarni Ravne.

Principi merjenja aktivnega kisika — karakteristike komercialnih sond

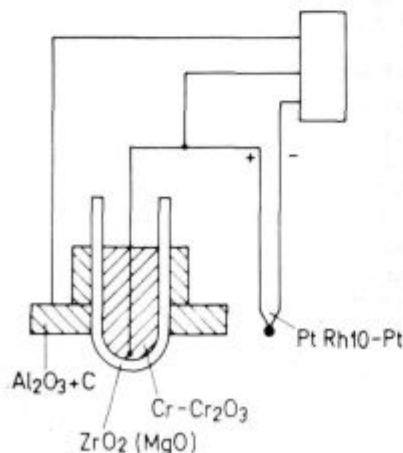
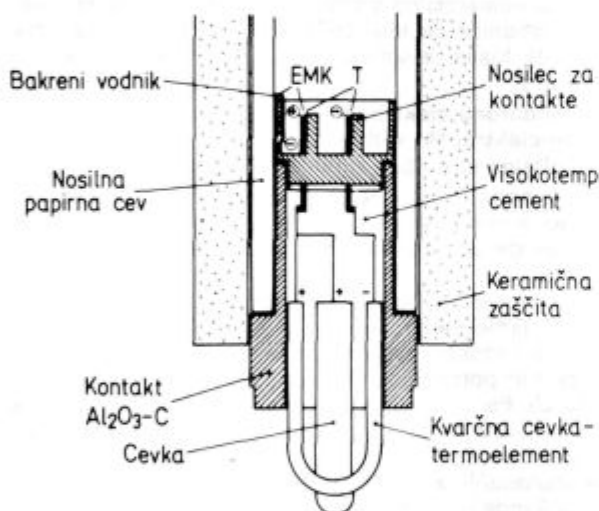
V Evropi sta danes dejansko le dva proizvajalca komercialnih kisikovih sond in opreme:

1. Ferrotron (Zahodna Nemčija)
2. Electronite (Belgija)

Bistvene razlike med obema sondama ni, toda obstajajo nekatere karakteristike sond, ki otežkočajo substitucijo sond. (Uporaba merilnih glav enega proizvajalca z merilnim sistemom drugega proizvajalca).

Oglejmo si osnovne karakteristike obeh merilnih sistemov:

FERROTRON - SONDA



Slika 1.

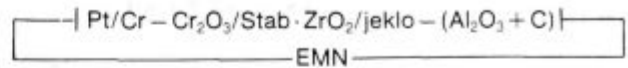
Princip merjenja aktivnega kisika v tekočem jeklu s sondo FOX (FERROTRON), Zah. Nemčija)

Fig. 1

Principle of measuring active oxygen in molten steel with probe FOX (FERROTRON), West Germany

FERROTRON (FOX-SONDA)

Princip merjenja s FOX-sondo je razviden s slike 1. Osnovna merilna celica je:

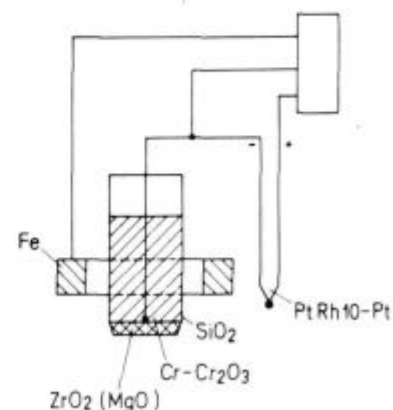
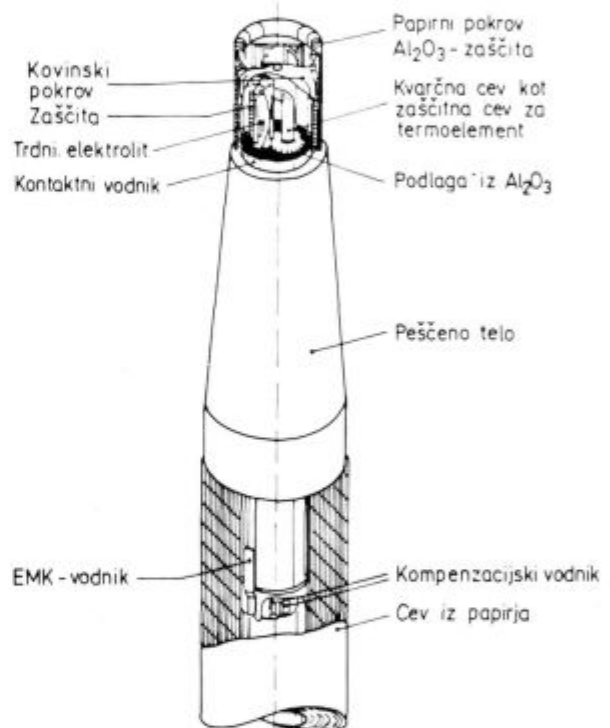


Ker istočasno z merjenjem kisika izvršimo tudi merjenje temperature, na pr. s Pt—PtRh 10, nastane merilna celica, ki jo vidimo na spodnjem delu slike 1.

ELECTRONITE (CELOX-SONDA)

Po svoji konstrukcijski izvedbi je sonda CELOX zgrajena na podoben način kot FOX sonda. Bistvena razlika pa je v načinu vezave kisikove celice in termoelementa.

CELOX - SONDA



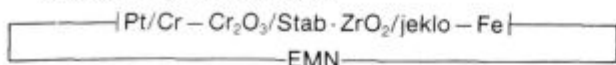
Slika 2.

Princip merjenja aktivnega kisika v tekočem jeklu s sondo CELOX (Electronite, Belgija)

Fig. 2

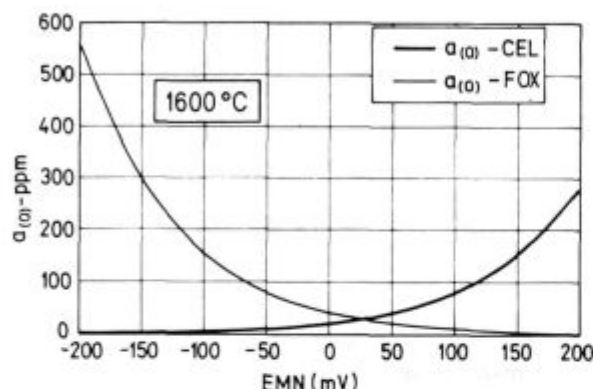
Principle of measuring active oxygen in molten steel with probe CELOX (Electronite, Belgium)

Osnovna merilna celica je:



Tudi termopari so v glavnem enaki kot pri sondi FOX, na pr. standardna izvedba Pt-PtRh10. Toda razlika nastane v načinu vezave merilne celice kisika in termoelementa, kot je to razvidno s **slike 2**.

Da bi ponazorili razliko med obema sistemoma, smo izvršili primerjavo vpliva aktivnega kisika v talini na EMN pri konstantni temperaturi.



Slika 3.

Teoretična odvisnost med signalom sonde EMN (mv) in aktivnostjo kisika za sonde FOX in CELOX

Fig. 3

Theoretical relationship between E. M. F. (mV) signal of probe and the oxygen activity for FOX and CELOX probes

Rezultati izračunavanja so prikazani na **sliki 3**. Kot je iz priloženih rezultatov razvidno pri sondi CELOX in v stanju dezoksidirane taline, sonda daje visoko negativno vrednost EMN (mV), kar pomeni, da so vrednosti aktivnosti kisika zelo nizke. Pri sondi FOX bodo ti odnosi ravno nasprotni.

Pri izračunavanju obeh enačb smo upoštevali vpliv elektronske prevodnosti, sicer bi bili izračunani podatki zlasti pri nizki vsebnosti kisika (dezoksidirana talina) močno popačeni.

Povezava med aktivnostjo kisika in vsebnostjo topnega aluminija

Kot je znano, v jeklu, dezoksidiranem z aluminijem, aktivnost kisika v talini kontrolira aluminij, raztopljen v talini po reakciji:



Ravnotežno konstanto za to reakcijo v področju $1 \leq \text{Al}(\text{ppm}) \leq 1000$ lahko zapišemo v obliki:

$$\log K_{\text{Al}} = \log \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3} = \frac{62780}{T} - 20.41 \quad (2)$$

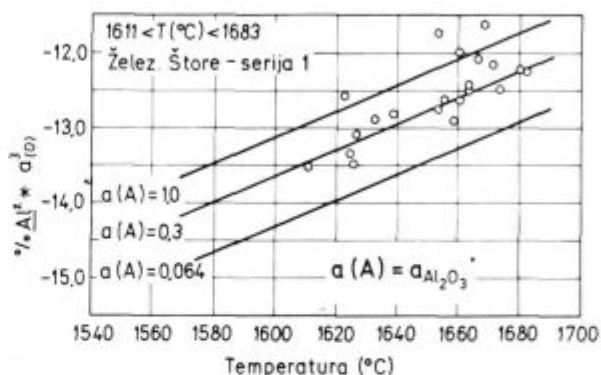
Aktivnost oksida $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ je pri normalno pomirjenem jeklu z aluminijem $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$, medtem ko pri obdelavi taline s Ca-zlitinami lahko dobimo termodinamične vrednosti tudi manjše kot 1. Po podatkih Rein and Chipman v binarnem sistemu CaO - Al_2O_3 imamo lahko različne vrednosti za $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$:

Sestava	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$
Vključki, nasičeni s CaO	0.005
Vključki, sestave 50:50 CaO : Al_2O_3	0.064
Vključki, nasičeni z aluminati	0.30

Iz teh podatkov sledi zaključek, da je korelacija med % Al in a_{O} odvisna poleg temperature še od načina obdelave taline. Za ilustracijo smo izvršili izračun topnostnega produkta z $\% \text{Al}^2 \cdot a_{\text{O}}^3$ kot funkcija teh parametrov:

$$\log \% \text{Al}^2 \cdot a_{\text{O}}^3 = -\frac{62780}{T} + 20.41 + \log a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (3)$$

Rezultati izračunavanja so prikazani v grafični obliki na **sliki 4**. Skupaj s teoretičnimi izračuni zasledimo tudi rezultate praktičnih meritev v železarni Štore, ki so obravnavani pri analizi rezultatov.



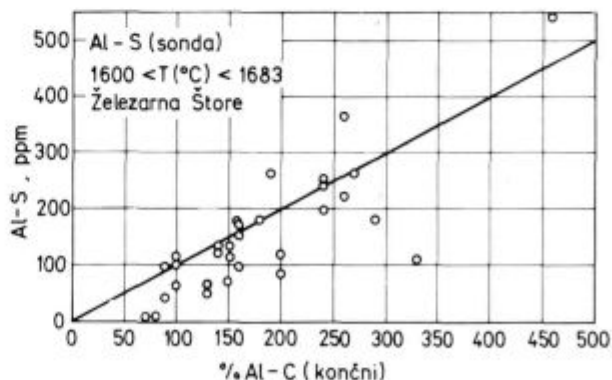
Slika 4.

Teoretična odvisnost produkta topnosti — $\% \text{Al}^2 \cdot a_{\text{O}}^3$ od temperature za tri različne vrednosti aktivnosti — $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (= 1.0, 0.3, 0.064)

Fig. 4

Theoretical relationship between the solubility product — $\% \text{Al}^2 \cdot a_{\text{O}}^3$ and the temperature for three various values of $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (= 1.0, 0.3, 0.064)

Za postavitev realnega algoritma, s pomočjo katerega lahko izračunamo vsebnosti Al na osnovi znanih podatkov o aktivnosti kisika in temperature taline, smo izvršili še primerjavo med teoretično izpeljano enačbo — med % Al, kisikom in temperaturo — in dejansko izmerjenimi vrednostmi (način merjenja in ostali podatki bodo opisani v naslednjem poglavju). Rezultati so razvidni s **slike 5**.

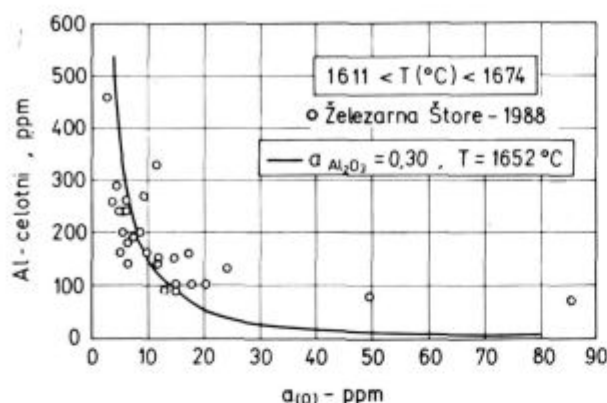


Slika 5.

Primerjava celotnega aluminija vzetega iz KL — gredice in napovedanega topnega aluminija v ponovci, pred streljanjem Ca-Si v ponovco

Fig. 5

Comparison between the total aluminium taken from KL billet and the forecast soluble aluminium in ladle before shooting Ca-Si into ladle



Slika 6.

Primerjava teoretično izpeljane odvisnosti med % Al in a_O za povprečno temperaturo $T = 1652^\circ\text{C}$ in $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.30$ in rezultati praktičnih meritev v Železarni Štore (celotni Al v KL — gredici)

Fig. 6

Comparison of the theoretically deduced relationship between % Al and a_O for an average temperature $T = 1652^\circ\text{C}$ and $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.30$, with the results of practical measurements in Štore Ironworks (total Al in KL billets)

Teoretično izpeljano relacijo lahko zapišemo v obliki:

$$\lg \% \text{ Al} = 15.943 - \frac{31390}{T} - 1.5 \cdot \lg a_O \quad (\text{v ppm}) \quad (4)$$

Primer: $T = 1652^\circ\text{C}$, $a_O = 10$ ppm

$$\lg \% \text{ Al} = 15.943 - \frac{31390}{1652 + 273} - 1.5 \cdot \lg (10) = -1.8635$$

$$\text{Al} = 0.0137 \%$$

Direktno primerjavo rezultatov lahko vidimo na **sliki 6**, ki kaže dejansko dobljene vrednosti celotnega aluminija (analiza iz gredice) in napovedanega topnega aluminija v ponovci (na osnovi algoritma — glej enačbo 4).

Pri tem je treba poudariti, da je bila meritev s sondo izvršena pred streljanjem CaSi-žice v količinah 0.6—0.8 kg/t.

Končni cilj uporabe kisikove sonde oziroma meritev kisika v ponovci pred obdelavo taline s Ca-Si je nastavitve primerne vsebnosti topnega aluminija.

Pri izdelavi jekel z vsebnostjo ogljika med 0.25—0.60 % želimo imeti načrtovano vsebnost aluminija že pred prebodom, kar je zagotovilo, da ne bodo nastopile težave s »penjenjem taline«.

V primerih, ko ta cilj ni dosežen, moramo izvršiti korekturo vsebnosti aluminija z dodatkom v ponovco (v obliki Al-zvezdic ali s steljanjem Al-žice).

ZAKLJUČKI

Opisano je trenutno stanje na področju direktnega merjenja kisika in določevanja topnega aluminija v tekočem jeklu z uporabo kisikovih sond v slovenskih železarnah.

Sodobne kisikove sonde in spremljajoča merilna tehnika (npr. firme FERROTRON iz Zahodne Nemčije) omogočajo fleksibilno prilagajanje zahtevam uporabnika. Tako je mogoče z določenimi software-skimi pristopi merilno napravo adaptirati za sonde različnih izdelovalcev.

Na kratko je opisana merilna naprava in principi kisikovih sond dveh najbolj znanih proizvajalcev tovrstne opreme: firme FERROTRON, Moers, ZRN in ELECTRO-NITE, Belgija.

Izpeljana je matematična oblika povezave aktivnosti kisika z vsebnostjo topnega aluminija. Primerjava te odvisnosti z empirično ugotovljenimi rezultati: $\text{Al}(t) = f(a_O)$ kaže, da lahko ugotovljeni algoritem koristno vprogramiramo v merilno napravo in namesto aktivnega kisika »merimo« direktno topni aluminij.

V drugem delu članka bomo opisali uporabo metode merjenja topnega aluminija preko kisikove sonde pri optimizaciji dezoksidacije jekla v ponovci, da bi dosegli načrtovane vsebnosti Al, pri čemer je osnova uporaba stroja za streljanje Al-žice v talino.

LITERATURA

1. Turkdogan, E. T., R. J. Fruehan: Review of oxygen sensors for use in steelmaking and of deoxidation equilibria, In "Ladle metallurgy principles and practices, AIME, Iron Steel Institute, (1985)
2. Prospekt firme Ferrotron, Moers., Zahodna Nemčija (1987)
3. Prospekt firme Electro-Nite, Houthalen, Belgija (1987)
4. Turkdogan, E. T., Arch. Eisenhuettenwes., 54 (1983)
5. Rein, R. H., J. Chipman: Tran. AIME, 1965, 233, 415—425
6. Koroušič, B., A. Šteblaj, H. Ploštajner, F. Tehovnik: Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, (1988) Nač. 88—21

ZUSAMMENFASSUNG

Der jetzige Stand am Gebiet der direkten Sauerstoffmessung und der Bestimmung von gelöstem Aluminium im Stahlbad mit den Sauerstoffmesssonden in slowenischen Hüttenwerken wird beschrieben.

Die zeitlichen Sauerstoffmesssonden und die moderne Messtechnik (Z. B. der Firma Ferrotron aus der BRD) ermöglichen eine flexible Anpassung den Forderungen der Verbraucher. So ist es möglich mit bestimmten Software Zutritten die Messapparatur für Sonden verschiedener Hersteller zu adaptieren.

Es werden im kurzen die Messapparatur und der Prinzip der Sauerstoffmesssonden zwei gut bekannter Hersteller der Firma Ferrotron Moers, BRD und Elektronite, Belgien beschrieben.

Die mathematische Form der Verbindung der Sauerstoffaktivität mit dem Gehalt von löslichem Aluminium ist ausgeführt worden. Der Vergleich dieser Abhängigkeit mit den empirisch bestimmten Ergebnissen: $Al(t) = f(a_O)$ zeigt, dass der festgelegte Algorithmus nützlich in die Messapparatur einprogrammiert werden kann, und statt des aktiven Sauerstoffgehaltes direkt löslicher Aluminium gemessen werden kann.

Im zweiten Teil dieses Artikels wird die Anwendung der Messmethode für die Messung von löslichem Aluminium über die Sauerstoffmesssonde bei der Optimierung der Desoxydation von Stahl in der Pfanne beschrieben, mit dem Ziel den gezielten Al Gehalt durch die Injektion von Al-Draht ins Stahlbad zu erreichen.

SUMMARY

The present state in the field of direct measuring oxygen and determining soluble aluminium in molten steel with oxygen probes as used in Slovene Ironworks is described.

Modern oxygen probes and accompanying measuring techniques (e. g. FERROTRON, West Germany) enable flexible adjusting to the consumer demands. Thus the measuring equipment can be with some software adjustments adapted for probes of various manufacturers.

The measuring equipment and the principles of oxygen probes of two the most known manufacturers of such equipment: FERROTRON, Moers, West Germany, and ELECTRONITE, Belgium was described in short lines.

Mathematical form of connection between the oxygen activity and content of soluble aluminium was deduced. Comparison of this relationship with the empirically determined results: $Al(t) = f(a_O)$ shows that the determined algorithm can be successfully programmed into the measuring equipment and instead of measuring active oxygen the soluble aluminium can be measured directly.

In the second part of the paper the application of the measuring techniques for soluble aluminium with oxygen probe will be described for the optimization of steel deoxidation in ladle in order to achieve the desired Al content with the equipment for shooting Al wire into the melt.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дано описание теперешнего состояния в области непосредственного измерения кислорода и определения растворимого алюминия в жидкой стали при употреблении кислородных зонд в Словенских металлургических заводах.

Современные кислородные зонды и сопровождающая измерительная техника (нпр. от фирмы ФЕРРОТРОН из Западной Германии) дают возможность изменяемый прístup и принаравливание для зонд различных изготовителей.

Коротко дано описание измерительного прибора и принципа действия кислородных зонд двух больше всего известных изготовителей относящийся к этому оборудованию: фирма ФЕРРОТРОН, Моерс, ФРГ и ЭЛЕКТРОНИТЕ, БЕЛЬГИЯ.

Приведена математическая форма связи активности кис-

лорода с содержанием растворяющего алюминия. Подано сравнение этой зависимости с эмпирическими результатами: $Al(t) = f(a_O)$ что указывает на возможность определения алгоритма можно с пользой включить к измерительному прибору и взамен активного кислорода мы непосредственно выполняем измерение растворяющий алюминий.

В другой части статьи приводим описание применение метода измерения растворяющего алюминия через кислородный зонд при оптимизации раскисления в ковше с целью, чтобы получить желаемое содержание содержание алюминия причём как основа служит применение машина для стрельбы алюминиевой проволоки в расплав.