

CERCETĂRI PRIVIND RAFINAREA OȚELULUI ELABORAT PE FLUXUL CUPTOR CU ARC ELECTRIC - OALĂ CUPTOR-TURNARE CONTINUĂ

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul Știința și Ingineria Materialelor
de către

Ing. ADRIANA TETILEANU (Căs. PUTAN)

Conducător științific:
Referenți științifici:

Prof.univ.dr.ing. Teodor HEPUȚ
Prof.univ.dr.ing. Maria NICOLAE
C.S.P.I dr.ing. Doru Romulus PASCU
Prof.univ.dr.ing. Victor BUDĂU

Ziua susținerii tezei: 15.03.2013

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2006

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Știința și Ingineria Materialelor din cadrul Facultății de Inginerie din Hunedoara a Universității „Politehnica” din Timișoara.

Cu ocazia definitivării lucrării doresc să adresez mulțumiri tuturor celor care m-au îndrumat, m-au sprijinit și mi-au împărtășit cunoștințele profesionale.

Doresc să adresez cele mai calde mulțumiri conducătorului științific, domnului Prof.dr.ing Teodor Hepuț, pentru sugestiile, sfaturile pline de profesionalism și încrederea acordată pe întreg parcursul elaborării tezei.

Doresc să mulțumesc doamnelor Conf.dr.ing.Vîlceanu Lucia, Conf.dr.ing. Socalici Ana Virginia, și Conf.dr.ing Ardelean Erika Diana pentru susținerea și înțelegerea acordată. Sugestiile și discuțiile cu acest colectiv de îndrumare au condus la îmbunătățirea permanentă a redactării lucrării și la elaborarea de articole științifice.

De asemenea, mulțumesc pe această cale domnului Prof.univ.dr. Maksay Stefan pentru sprijinul acordat, la prelucrarea matematică a datelor experimentale, domnului Șef lucr.dr.ing.ec.Găvănescu Adrian Claudiu pentru sfaturile și înțelegerea oferită anterior, și pe parcursul redactării prezentei lucrări.

Aduc mulțumiri colegelor mele de birou, doamnelor Șef.lucr.dr.ing Petre Doina Elena, Șef. lucr.dr.ing Josan Ana pentru sfaturile prețioase, și celorlalte cadre didactice din Departamentul de Inginerie și Management, conducerii Facultății de Inginerie Hunedoara, pentru asigurarea cadrului propice creat în vederea finalizării cu succes a lucrării. În final doresc să mulțumesc soțului meu Vasile și fiului meu Adrian pentru dragostea, răbdarea și înțelegerea de care au dat dovadă și nu în ultimul rând părinților mei fără de care nu aș fi ajuns aici.

Timișoara, februarie 2013

Adriana TETILEANU

Tetileanu Adriana

CERCETĂRI PRIVIND RAFINAREA OȚELULUI ELABORAT PE FLUXUL CUPTOR CU ARC ELECTIC – OALĂ CUPTOR – TURNARE CONTINUĂ

Teze de doctorat ale UPT, Seria YY, Nr. YY, Editura Politehnica, 2013, 171 pagini, 118 figuri, 52 tabele.

Cuvinte cheie: oțel lichid, zgură sintetică, sulf, oxigen, desulfurare, dezoxidare, oală-cuptor.

Rezumat,

Scopul tezei de doctorat, constă în determinarea gradului de îndepărtare a sulfului și oxigenului din oțelul lichid. Experimentările industriale s-au efectuat la o oțelărie electrică, echipată cu un cuptor cu arc electric tip E.B.T., de capacitate 100t/ șarjă, respectiv 400 000 t/an, instalație de procesare în oală de tip L.F. și instalație de turnare continuă.

Direcția de cercetare a tezei o reprezintă stabilirea corelațiilor între randamentul de îndepărtare a sulfului, respectiv a oxigenului, considerați parametri dependenți și de compoziția chimică a zgurii raportul diferiților oxizi, cantitatea specifică de zgură și durata tratamentului considerați parametri independenți. În lucrare sunt prezentate ecuațiile de corelație, obținute prin prelucrarea datelor în programele de calcul Excel (corelații simple) și Matlab (corelații multiple – duble și triple -). Toate corelațiile prezentate sunt reprezentative din punct de vedere al coeficientului de corelație și sunt prezentate în lucrare, atât sub formă analitică, cât și grafică. Fiecare corelație este analizată din punct de vedere matematic și tehnologic.

Prezența teză conține un număr de 6 capitole, dintre care 5 capitole sunt contribuția proprie a autorului, și unul reprezintă o sinteză a informațiilor din literatura de specialitate referitor la sulf și oxigen din oțel. Teza de doctorat se încheie cu capitolul 6 în care se prezintă contribuțiile originale și concluziile generale.

CUPRINS

	Pag.
Listă de tabele	8
Listă de figuri	9
Cap.1. PLAN DE DESFĂȘURARE A EXPERIMENTĂRILOR ȘI CERCETĂRILOR	13
1.1. Scopul cercetării	13
1.2. Obiectivele cercetării	14
1.3. Strategia de cercetare	14
Cap.2. DEZOXIDAREA ȘI DESULFURAREA OȚELURILOR CU ZGURI REDUCĂTOARE	15
2.1. Dezoxidarea oțelului prin difuzie (extracție)	15
2.1.1. Procesele fizico chimice la dezoxidarea prin difuziune	16
2.1.2. Dezoxidarea cu zguri reducătoare în cuptor	19
2.1.2.1. <i>Dezoxidarea cu zgură albă</i>	20
2.1.2.2. <i>Dezoxidarea cu zgură carbidică</i>	21
2.1.2.3. <i>Dezoxidarea prin difuziune, folosind Si și Al</i>	22
2.1.2.4. <i>Considerații cu privire la vitezele reacțiilor de dezoxidare prin difuziune</i>	23
2.1.3. Dezoxidarea cu zguri sintetice (în afara cuptorului de elaborare) ...	23
2.1.4. Travalii de coeziune și travaliul de adeziune	26
2.2. Dezoxidarea oțelului lichid prin injectarea materialelor pulverulente	28
2.2.1. Generalități	28
2.2.2. Dezoxidarea și alierea oțelului	29
2.2.3. Micșorarea conținutului și modificarea morfologiei incluziunilor nemetalice	29
2.3. Dezoxidarea și decarburarea în vid a oțelului	30
2.3.1. Termodinamica reacției de dezoxidare în vid	30
2.3.2. Mecanismul și cinetica dezoxidării în vid	32
2.3.3. Influența exercitată de materialele refractare asupra dezoxidării în vid	32
2.3.4. Reducerea oxizilor în vid	33
2.4. Desulfurarea oțelului cu zguri reducătoare	33
2.4.1. Desulfurarea în condiții reducătoare în agregatul de elaborare	34
2.4.2. Desulfurarea oțelului cu zguri sintetice	35
2.4.2.1. <i>Considerații generale ale tratamentului cu zguri sintetice</i>	35
2.4.2.2. <i>Interacțiunea dintre oțel și zgură la tratarea acestuia cu zguri sintetice. Factori de influență</i>	36
2.4.3. Desulfurarea prin injectarea materialelor pulverulente	46
2.5. Desulfurarea pe cale electrochimică	48
2.6. Desulfurarea în vid	49

Cap. 3. PROCEDEE DE TRATARE A OȚELULUI LICHID ÎN AFARA AGREGATULUI DE ELABORARE	51
3.1. Barbotarea oțelului cu gaze inerte	51
3.2. Barbotarea oțelului cu gaze inerte simultan cu efectuarea de adaosuri în oala de turnare	52
3.2.1. Caracteristici tehnologice generale	52
3.2.2. Procede de lucru la barbotarea cu gaze inerte și tratarea oțelului lichid în oală	54
3.2.2.1. <i>Procedeul ARBED</i>	54
3.2.2.2. <i>Procedeul CAS</i>	55
3.2.2.3. <i>Procedeul SAB</i>	55
3.2.2.4. <i>Procedeul CAB</i>	55
3.2.2.5. <i>Procedeul SCAT</i>	56
3.2.2.6. <i>Procedee de tratare a oțelului lichid prin injecția cu pulberi reactive</i>	57
3.3. Barbotarea oțelului cu gaze inerte simultan cu efectuarea de adaosuri în oala de turnare și reîncălzirea oțelului	59
3.4. Tratarea oțelului cu zguri sintetice	59
3.4.1. Procedeul de tratare a oțelului cu zguri sintetice în oala de turnare	60
3.4.2. Procedeul de tratare a oțelului cu amestec mecanic reducător	60
3.5. Tratarea (dezoxidarea) oțelului lichid în instalațiile de turnare continuă	60
3.6. Tratarea oțelului sub vid	63
3.6.1. Tratarea sub vid a jetului de oțel (procedeul BV- Bochumer Verein)	63
3.6.2. Elaborarea și rafinarea oțelului în cuptoare cu inducție în vid	64
3.6.3. Tratarea oțelului sub vid în oala de turnare	64
3.7. Tratarea oțelului lichid sub în vid cu adaosuri în baia metalică	65
3.7.1. Procedeul DH (DORTMUND HÖRDER-HÜTTEN UNION)	65
3.7.2. Procedeul RH (RUHRSTAHL – HAERAEUS)	65
3.8. Tratarea sub vid a oțelului cu adaos de materiale în baia metalică și posibilități de reîncălzire	66
3.8.1. Elaborarea și rafinarea oțelurilor cu ajutorul vidului și oxigenului (aport de căldură pe cale chimică)	66
3.8.1.1. <i>Procedeul VOD (Vacuum Oxygen Decarburization)</i>	66
3.8.1.2. <i>Procedeul SS-VOD (Stong Stirring - VOD)</i>	67
3.8.1.3. <i>Procedeul VODK (Vakuuk Oxigen Decarburization Konverter)</i>	67
3.8.2. Rafinarea oțelurilor în instalații de vid cu aport de căldură fizică	68
3.8.2.1. <i>Procedeul VAD (Vacuum Arc Degassing)</i>	68
3.8.2.2. <i>Procedeul VAJ (Vacuum Arc Jet)</i>	68
3.8.3. Rafinarea oțelului prin procedeul combinat VAD-VOD	70
Cap.4. EXPERIMENTĂRI ÎN FAZĂ DE LABORATOR PRIVIND RAFINAREA OȚELULUI CU ZGURI SINTETICE	71
4.1. Prezentarea cadrului experimental	71
4.2. Experimentări și rezultate	72
4.3. Influența compoziției chimice a zgurii asupra randamentului de desulfurare și dezoxidare a oțelului	77
4.3.1. Prelucrarea rezultatelor în programul Excel	77
4.3.1.1. <i>Stabilirea corelațiilor sub formă analitică și grafică</i>	77
4.3.1.2. <i>Analiza tehnologică a rezultatelor</i>	86
4.3.1.3. <i>Concluzii</i>	89

4.3.2. Prelucrarea rezultatelor în programul Matlab	89
4.3.2.1. Stabilirea corelațiilor sub formă analitică și grafică	89
4.3.2.2. Analiza tehnologică a rezultatelor	92
4.3.2.3. Concluzii	92
4.4. Influența adaosului specific a zgurii și duratei tratamentului asupra randamentului de desulfurare și dezoxidare a oțelului	92
4.4.1. Prelucrarea rezultatelor în programul Excel	93
4.4.1.1. Stabilirea corelațiilor sub formă analitică și grafică	93
4.4.1.2. Analiza tehnologică a rezultatelor	95
4.4.1.3. Concluzii	97
4.4.2. Prelucrarea rezultatelor în programul Matlab	97
4.4.2.1. Stabilirea corelațiilor sub formă analitică și grafică	97
4.4.2.2. Analiza tehnologică a rezultatelor	114
4.4.2.3. Concluzii	115
4.5. Influența compoziției chimice a zgurii asupra de raportului de repartiție al sulfurii între zgură-oțel	116
4.5.1. Prelucrarea rezultatelor în programul Excel	116
4.5.1.1. Stabilirea corelațiilor sub formă analitică și grafică	116
4.5.1.2. Analiza tehnologică a rezultatelor	120
4.5.1.3. Concluzii	120
4.5.2. Prelucrarea rezultatelor în programul Matlab	121
4.5.2.1. Stabilirea corelațiilor sub formă analitică și grafică	121
4.5.2.2. Analiza tehnologică a rezultatelor	137
4.5.2.3. Concluzii	138
Cap.5. VERIFICAREA INDUSTRIALĂ A REZULTATELOR CERCETĂRII	139
Cap.6. CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE	155
6.1. Concluzii finale	155
6.2. Contribuții personale	157
Anexă	159
Bibliografie	167

Listă de tabele

	pag.
Tabelul 2.1 Compoziții caracteristice de zguri dezoxidante (%), [2]	17
Tabelul 2.2. Valorile r_{\min} pentru picăturile de zgură	25
Tabelul 2.3. Valoarea tensiunii superficiale a zgurii, [4]	27
Tabelul 2.4. Influența conținutului de sulf asupra tensiunii interfazice și a lucrului de adeziune oțel-zgură, [18]	38
Tabelul 2.5. Compoziția unor zguri sintetice utilizate la tratarea oțelului, [19]	44
Tabelul 2.6. Comparație între procedeele de tratare a oțelurilor cu zguri sintetice în oala de turnare, [11]	46
Tabelul 2.7. Materiale pulverulente sau amestecuri de materiale pulverulente utilizate pentru realizarea proceselor metalurgice urmărite	47
Tabelul 3.1. Compoziții de aliaje cu pământuri rare	53
Tabelul 4.1. Rezultatele experimentărilor	46
Tabelul 4.2. Coordonatele punctelor de maxim	87
Tabelul 4.3. Date centralizate în funcție de compoziția chimică	88
Tabelul 4.4. Date centralizate în funcție de raportul oxizilor	88
Tabelul 4.5. Coordonatele punctelor de maxim	96
Tabelul 5.1. Structura încărcăturii metalice	142
Tabelul 5.2. Materiale pentru formarea zgurii	143
Tabelul 5.3. Compoziția chimică a oțelului la topire	143
Tabelul 5.4. Compoziția chimică a zgurii la terminarea topirii	143
Tabelul 5.5. Temperatura oțelului și durata evacuării	144
Tabelul 5.6. Compoziția chimică a oțelului la finalul evacuării din cuptor	144
Tabelul 5.7. Adaosurile efectuate în oala de turnare în timpul evacuării și tratării oțelului în L.F.	145
Tabelul 5.8. Parametrii procesării oțelului în oală (L.F.)	145
Tabelul 5.9. Evoluția temperaturii oțelului pe durata procesării în oală (L.F.)	146
Tabelul 5.10. Compoziția chimică a zgurii înaintea adaosului II	146
Tabelul 5.11 Compoziția chimică a oțelului înaintea adaosului III (imersării de Al sub formă de sârmă și SiCa sub formă de fir umplut în oală (LF))	146
Tabelul 5.12 Compoziția chimică a zgurii înaintea adaosului III (imersării de Al sub formă de sârmă și SiCa sub formă de fir umplut în oală (LF))	147
Tabelul 5.13 Compoziția chimică a zgurii înaintea adaosului IV	147
Tabelul 5.14. Compoziția chimică a oțelului la finalul tratamentului în oală (L.F.)	147
Tabelul 5.15. Compoziția chimică a zgurii la finalul tratamentului în oală (L.F.)	147
Tabelul 5.16. Evoluția conținutului de sulf în oțel și a randamentului de desulfurare	148
Tabelul 5.17. Date comparative la experimentări în fază de laborator și industrială	149
Tabelul 5.18. Evoluția conținutului de oxigen în oțel și a randamentului de dezoxidare	151
Tabelul 5.19. Date comparative la experimentări în fază de laborator și industrială	152
Tabelul 5.20. Evoluția temperaturii oțelului din distribuitor pe durata turnării continue	153

Listă de figuri

	pag.
Fig.2.1. Raportul de repartitie a oxidului feros între zgura bazică și oțel în funcție de bazicitatea zgurii	17
Fig.2.2. Variația tensiunii superficiale a oxizilor puri, cu potențialul ionic, cu potențialul ionic, la 1400°C, [5].	20
Fig.2.3. Schema calculului travaliului de coeziune, [2]	26
Fig.2.4. Echilibrul tensiunilor superficiale la contactul între faza metalică și un suport solid [2]	26
Fig.2.5. Modificarea compoziției și morfologiei incluziunilor nemetalice prin injecția oțelului lichid cu pulberi reactive cu conținut de calciu, [9]	30
Fig.2.6. Deplasarea izotermei [C]-[O] în funcție de presiune, [4]	31
Fig.2.7. Construcția grafică pentru determinarea conținutului de carbon al băii metalice la dezoxidarea în vid,[10]	31
Fig. 2.8. Variația raportului de repartitie a sulfului $\frac{[S]}{[S]}$ în funcție de Σ (FeO) în zguri reducătoare, [6]	34
Fig.2.9. Influența conținutului de sulf [S] și a temperaturii asupra tensiunii superficiale a oțelului cu 0,98 %C și 1,30%Cr	39
Fig.2.10. Influența conținutului de sulf (S) și a temperaturii asupra tensiunii superficiale a zgurilor din sistemul CaO - Al ₂ O ₃	39
Fig.2.11. Izotermele viscozității zgurilor din sistemul CaO-Al ₂ O ₃	40
Fig.2.12. Influența înălțimii de cădere a jetului de oțel asupra factorilor ce caracterizează emulsia oțel-zgură, [11]	41
Fig.2.13. Influența vitezei de evacuare a oțelului din cuptor asupra factorilor adimensionali care caracterizează emulsia metal-zgură sintetică, [11]	41
Fig.2.14. Influența cantității de zgură sintetică asupra gradului de desulfurare	42
Fig.2.15. Diagrama binară de echilibru CaO – Al ₂ O ₃ , [4]	42
Fig.2.16. Influența conținuturilor de SiO ₂ , MgO și TiO ₂ din zgura sintetică cu raport constant CaO/Al ₂ O ₃ asupra coeficientului de repartitie a sulfului, [11]	43
Fig.2.17. Influența diverșilor oxizi din zgura calco-aluminoasă asupra repartiției sulfului, [18]	43
Fig.2.18. Influența conținutului de carbon, siliciu și aluminiu din oțel asupra coeficientului de repartitie a sulfului între oțel și zgura sintetică	44
Fig.2.19. Grafice comparative de puritate în incluziuni nemetalice la oțelul de rulmenți	45
Fig.2.20. Corelația între conținuturile de [S] înainte și după injecție, pentru diferite adâncimi de injecție (50; 150 și 270 cm)	47
Fig.2.21. Gradul de desulfurare în funcție de adaosul de CaSi, pentru diferite căptușeli refractare ale oalei de turnare	48
Fig.3.1. Sisteme de injectare a gazelor inerte în oțelul lichidă [9]	52
Fig.3.2. Tehnici de lucru la barbotarea cu gaze inerte și tratarea oțelului lichid în oală [23]	54
Fig.3.3. Schema procesului ARBED de injectare a gazelor în oțelul lichid, [9]	54
Fig.3.4. Schema procesului CAS de injectare a gazelor în oțelul lichid, [9]	55
Fig.3.5. Schema procedurii SAB de injectare a oțelului lichid cu gaze inerte, [9]	55

Fig.3.6. Schema procedurii CAB de injectare a oțelului lichid cu gaze inerte, [9]	56
Fig.3.7. Schema instalației SCAT, [9]	56
Fig.3.8. Dispozitiv pentru alimentarea continuă a băii metalice din oala de turnare cu sârmă de aluminiu [24]	57
Fig.3.9. Tipuri de fire cu miez utilizate la imersia în baia metalică [24]	57
Fig.3.10. Schema de principiu a instalației Thyssen-Niederrhein, [9]	58
Fig.3.11. Schema de principiu a instalației Scandinavian Lancers, [9]	58
Fig.3.12. Schema instalației Ladle Furnace (L.F.) [25]	59
Fig.3.13. Procedura de tratare a oțelului cu zguri sintetice [2]	60
Fig.3.14. Turnarea submersivă a oțelului în cristalizator, prin folosirea diferitelor tipuri de tuburi de protecție, [4]	61
Fig.3.15. Procedura PAKS, de protecție a jetului de oțel la turnarea continuă [26]	61
Fig.3.16. Schema turnării continue cu introducerea aluminiului lichid prin închizătorul oalei intermediare [27]	62
Fig.3.17. Schema tratării oțelului cu zguri sintetice în oala intermediară a mașinii de turnare continuă [28]	62
Fig.3.18. Tratarea jetului de oțel varianta oală – oală [29]	63
Fig.3.19. Tratarea jetului de oțel în varianta oală – lingotieră [29]	63
Fig.3.20. Tratarea jetului de oțel în varianta agregat de elaborare – oală de turnare [29]	63
Fig.3.21. Scheme de cuptoare cu inducție de frecvență medie, pentru elaborarea și turnarea oțelului în vid [6]	64
Fig.3.22. Instalație pentru degazarea oțelului în vid în oala de turnare [30]	64
Fig.3.23. Schema instalației de tratare în vid prin procedura DH [29]	65
Fig. 3.24. Schema instalației de tratare în vid a oțelului prin procedura RH [29]	66
Fig.3.25. Schema instalația VOD [9]	67
Fig.3.26. Prezentarea schematică a instalației VODK [31]	67
Fig.3.27. Schema instalației VAD [9]	68
Fig.3.28. Secțiune prin cuptorul-oală al instalației ASEA-SKF [9]	69
Fig.4.1. Cuptor cu inducție, capacitate 10 kg	72
Fig.4.2. Măsurarea temperaturii băii metalice	73
Fig.4.3. Imersia amestecului reducător pentru formarea zgurii	74
Fig.4.4. Aspectele din timpul experimentărilor în fază de laborator	75
Fig.4.5. Randamentul de desulfurare în funcție de conținutul de CaO din zgură	77
Fig.4.6. Randamentul de desulfurare în funcție de conținutul de Al ₂ O ₃ din zgură	78
Fig.4.7. Randamentul de desulfurare în funcție de conținutul de TiO ₂ din zgură	78
Fig.4.8. Randamentul de desulfurare în funcție de conținutul de Al ₂ O ₃ +TiO ₂ din zgură	79
Fig.4.9. Randamentul de desulfurare în funcție de conținutul CaO+Al ₂ O ₃ +TiO ₂ din zgură	79
Fig.4.10. Randamentul de dezoxidare în funcție de conținutul de CaO din zgură	80
Fig.4.11. Randamentul de dezoxidare în funcție de conținutul de Al ₂ O ₃ din zgură	80

Fig.4.12. Randamentul de dezoxidare în funcție de conținutul de TiO_2 din zgură	81
Fig. 4.13. Randamentul de dezoxidare în funcție de conținutul de $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ din zgură	81
Fig.4.14. Randamentul de dezoxidare în funcție de conținutul de $\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ din zgură	82
Fig.4.15. Randamentul de desulfurare în funcție de raportul CaO/TiO_2 din zgură	82
Fig.4.16. Randamentul de desulfurare în funcție de raportul $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ din zgură	83
Fig.4.17. Randamentul de desulfurare în funcție de raportul $\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$ din zgură	83
Fig.4.18. Randamentul de desulfurare în funcție de raportul $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ din zgură	84
Fig.4.19. Randamentul de dezoxidare în funcție de raportul CaO/TiO_2 din zgură	84
Fig.4.20. Randamentul de dezoxidare în funcție de raportul $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ din zgură	85
Fig.4.21. Randamentul de dezoxidare în funcție de raportul $\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$ din zgură	85
Fig.4.22. Randamentul de dezoxidare în funcție de raportul $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ din zgura	86
Fig.4.23. Corelația $\eta_S = f((\text{CaO}), (\text{Al}_2\text{O}_3))$	90
Fig.4.24. Corelația $\eta_O = f((\text{CaO}), (\text{Al}_2\text{O}_3))$	91
Fig.4.25. Influența duratei tratamentului asupra randamentului de desulfurare	93
Fig.4.26. Influența duratei tratamentului asupra randamentului de dezoxidare	94
Fig.4.27. Influența adaosului de amestec reducător asupra randamentului de desulfurare	94
Fig.4.28. Influența adaosului de amestec reducător asupra randamentului de dezoxidare	95
Fig.4.29. Corelația $\eta_S = f(\text{timpul de tratament } -t \text{ și } (\% \text{CaO}))$ – gradul 1	98
Fig.4.30. Corelația $\eta_S = f(\text{timpul de tratament } -t \text{ și } (\% \text{CaO}))$ – gradul 2	99
Fig.4.31. Corelația $\eta_S = f(\text{timpul de tratament } -t \text{ și } (\% \text{CaO}))$ – gradul 3	100
Fig.4.32. Corelația $\eta_S = f(\text{timpul de tratament } -t \text{ și } (\% \text{CaO}))$ – gradul 4	101
Fig.4.33. Corelația $\eta_O = f(\text{timpul de tratament } -t \text{ și } (\% \text{CaO}))$ – gradul 1	102
Fig.4.34. Corelația $\eta_O = f(\text{timpul de tratament } -t \text{ și } (\% \text{CaO}))$ – gradul 2	103
Fig.4.35. Corelația $\eta_O = f(\text{timpul de tratament } -t \text{ și } (\% \text{CaO}))$ – gradul 3	104
Fig.4.36. Corelația $\eta_O = f(\text{timpul de tratament } -t \text{ și } (\% \text{CaO}))$ – gradul 4	105
Fig.4.37. Corelația $\eta_S = f(\text{adaosul de amestec reducător, } (q \%) \text{ și } (\% \text{CaO}))$ – gradul 1	106
Fig. 4.38. Corelația $\eta_S = f(\text{adaosul de amestec reducător, } (q \%) \text{ și } (\% \text{CaO}))$ – gradul 2	107
Fig.4.39. Corelația $\eta_S = f(\text{adaosul de amestec reducător, } (q \%) \text{ și } (\% \text{CaO}))$ – gradul 3	108
Fig.4.40. Corelația $\eta_S = f(\text{adaosul de amestec reducător, } (q \%) \text{ și } (\% \text{CaO}))$ – gradul 4	109
Fig.4.41. Corelația $\eta_O = f(\text{adaosul de amestec reducător, } (q \%) \text{ și } (\% \text{CaO}))$ – gradul 1	110

Fig.4.42. Corelația $\eta_0 = f$ (de amestec reducător, (q %) și (%CaO)) – gradul 2	111
Fig.4.43. Corelația $\eta_0 = f$ (adaosul de amestec reducător, (q %) și (%CaO)) – gradul 3	112
Fig.4.44. Corelația $\eta_0 = f$ (adaosul de amestec reducător, (q %) și (%CaO)) – gradul 4	113
Fig.4.45. Variația raportului de repartiție a sulfului în funcție de conținutul de TiO_2 din zgură	116
Fig.4.46. Variația raportului de repartiție a sulfului în funcție de conținutul de MgO din zgură	117
Fig.4.47. Variația raportului de repartiție a sulfului în funcție de conținutul de SiO_2 din zgură	117
Fig.4.48. Variația raportului de repartiție a sulfului în funcție de conținutul de CaO din zgură	118
Fig.4.49. Variația raportului de repartiție a sulfului în funcție de conținutul de Al_2O_3 din zgură	118
Fig.4.50. Variația raportului de repartiție a sulfului în funcție de conținutul de FeO din zgură	119
Fig.4.51. Variația raportului de repartiție a sulfului în funcție de conținutul de MnO din zgură	119
Fig.4.52. Corelația multiplă $L_S = f((CaO)_{med}, (TiO_2), (Al_2O_3))$	122
Fig.4.53. Corelația multiplă $L_S = f((CaO), (Al_2O_3)_{med}, (TiO_2))$	123
Fig.4.54. Corelația multiplă $L_S = f((CaO), (Al_2O_3), (TiO_2)_{med})$	124
Fig.4.55. Corelația multiplă $L_S = f((CaO)_{med}, (MgO), (TiO_2))$	126
Fig.4.56. Corelația multiplă $L_S = f((CaO), (MgO)_{med}, (TiO_2))$	127
Fig.4.57. Corelația multiplă $L_S = f((CaO), (MgO), (TiO_2)_{med})$	128
Fig.4.58. Corelația multiplă $L_S = f((CaO)_{med}, (Al_2O_3), (MgO))$	130
Fig.4.59. Corelația multiplă $L_S = f((CaO), (Al_2O_3), (MgO)_{med})$	131
Fig.4.60. Corelația multiplă $L_S = f((CaO), (Al_3O_3)_{med}, (MgO))$	132
Fig.4.61. Corelația multiplă $L_S = f((Al_2O_3)_{med}, (TiO_2), (MgO))$	134
Fig.4.62. Corelația multiplă $L_S = f((Al_2O_3), (MgO)_{med}, (TiO_2))$	135
Fig.4.63. Corelația multiplă $L_S = f((Al_2O_3), (MgO), (TiO_2)_{med})$	136
Fig.5.1. Cuptor electric cu arc tip EBT	139
Fig.5.2. Fazele tehnologice ale elaborării oțelului în cuptorul electric cu arc [25]	140
Fig.5.3. Instalația LF: 1 - bolta refractară; 2 - electrozi; 3 - hota evacuare gaze; 4 - sistem aliere	141
Fig.5.4. Rafinarea pe LF: a - încălzirea oalei; b - evacuarea oțelului din cuptor; c - transportul oalei; d - rafinare pe LF	142
Fig.5.5. Comparație între randamentele de desulfurare rezultate din experimentările de laborator și cele obținute prin experimentări industriale	151
Fig.5.6. Comparație între randamentele de desulfurare rezultate din experimentările de laborator și cele obținute prin experimentări industriale	153

1. PLAN DE DESFĂȘURARE A EXPERIMENTĂRILOR ȘI CERCETĂRILOR

Teza de doctorat își are originea în preocupările mai vechi ale cadrelor didactice din Departamentul de Inginerie și Management al Facultății de Inginerie din Hunedoara, continuând cercetările asupra rafinării oțelurilor cu zgurii sintetice.

Teza de doctorat reprezintă o contribuție referitoare la desulfurarea și dezoxidarea oțelului elaborat pe fluxul cuptor cu arc electric tip E.B.T. – oală de turnare (LF) - turnare continuă. Cercetarea are un caracter tehnic iar rezultatele și concluziile cuprinse în lucrare pot răspunde la problemele specifice ale procesului de rafinare a oțelului în oala de turnare cu zguri sintetice.

1.1. Scopul cercetării

Scopul principal al cercetărilor efectuate constă în stabilirea factorilor de influență asupra procesului de tratare a oțelurilor cu zguri sintetice și a modului de influență a acestora asupra randamentului de îndepărtare a sulfului și oxigenului precum și a raportului de repartiție a sulfului

De asemenea am avut în vedere și posibilitatea valorificării unor deșeuri, cu conținut de CaO, Al₂O₃ și TiO₂ pentru formarea zgurii sintetice, necesară tratamentului secundar al oțelului în oala de turnare. Deșeurile rezultate în mod curent din procesele metalurgice au fost depozitate (și încă sunt depozitate, contrar normelor europene referitoare la protecția și ecologizarea mediului) pe halde cu efect negativ asupra mediului.

Pentru realizarea tezei de doctorat mi-am propus abordarea următoarelor direcții de cercetare:

- îmbunătățirea calității oțelului prin tratarea acestuia cu zguri sintetice, mai precis prin intensificarea trecerii impurităților nedorite (sulf, oxigen, suspensii nemetalice etc.) din oțelul lichid în zgură;
- stabilirea unor corelații între parametrii dependenți exprimați prin randamentul de îndepărtare a sulfului, oxigenului și raportul de repartiție a sulfului între zgură și baia metalică, și parametri independenți exprimați prin calitatea zgurii sintetice, adaosul specific și durata tratamentului; pentru stabilirea corelațiilor simple se vor obține prin prelucrarea datelor în programul Excel și a celor multiple (duble și triple) în programul Matlab;
- fundamentarea științifică și interpretarea tehnologică a rezultatelor obținute, stabilirea pe baza acestora a domeniilor de variație a parametrilor tehnologici independenți, în vederea creșterii valorilor pentru parametrii dependenți.
- verificarea industrială a rezultatelor obținute în fază de laborator;
- posibilitatea valorificării unor deșeuri în siderurgie.

Teza de doctorat are caracter aplicativ, rezultatele obținute fiind destinate a se implementa în practica industrială la tratamentul secundar al oțelurilor cu scopul realizării unor oțeluri cu puritatea avansată.

1.2. Obiectivele cercetării

Obiectivul principal al tezei de doctorat constă în îmbunătățirea calității oțelului prin rafinarea acestuia cu zguri sintetice în oala de turnare.

Obiectivele cercetării întreprinse derivă din cele trei direcții de cercetare definite de scopul cercetării. Pentru realizarea temei propuse, s-au efectuat studii și cercetări experimentale la nivel de laborator, rezultatele obținute fiind verificate la nivel industrial. Pe baza valorilor înregistrate pentru o serie de parametri și a datelor obținute ca urmare a analizei probelor de oțel și zgură prelevate în diferite faze ale șarjelor experimentale, am stabilit ecuații de corelație între parametrii dependenți și o serie de parametri independenți.

Pe baza datelor din literatura de specialitate precum și a unor cercetări experimentale anterioare, am considerat că procesul de rafinare a oțelului cu zguri sintetice este influențat de următorii parametri independenți:

- calitatea zgurii sintetice, exprimată prin compoziția chimică și raportul dintre diferiți oxizi, determinată de adaosurile utilizate și proporția acestora;
- cantitatea de zgură sintetică utilizată;
- durata menținerii oțelului în contact cu zgura sintetică;
- temperatura oțelului în momentul începerii tratamentului și pe durata acestuia;

1.3. Strategia de cercetare

Strategia de cercetare a constat în parcurgerea următoarelor etape:

- studiu bibliografic, prelucrarea și evaluarea informațiilor obținute;
- cercetări și experimentări în fază de laborator;
- stabilirea ecuațiilor de corelație simplă și multiplă;
- cercetări și experimentări industriale;
- verificare industrială a rezultatelor cercetării;
- concluzii.

Prezenta teză este structurată pe 6 capitole.

În capitolul 1 se prezintă scopul și obiectivele cercetării, respectiv modul de lucru.

În capitolul 2 sunt prezentate informațiile preluate din literatura de specialitate, referitoare la rafinarea oțelului cu zguri sintetice în EBT- LF.

În capitolul 3 sunt prezentate procedee de tratare a oțelului lichid în afara agregatului de elaborare, clasificate pornind de la cele mai simple spre cele complexe.

În capitolul 4 s-au efectuat cercetări experimentale la nivel de laborator, și prelucrări matematice privind stabilirea unor corelații între diferiți parametri tehnologici dependenți și independenți. Analiza tehnologică a rezultatelor obținute a condus la stabilirea limitelor de variație pentru parametrii independenți, în vederea obținerii pentru parametrii dependenți a unei valori dorite.

În capitolul 5 se prezintă rezultatele obținute la verificarea industrială a cercetărilor efectuate în fază de laborator. Rezultatele obținute la verificarea industrială demonstrează veridicitatea cercetărilor efectuate în fază de laborator.

În capitolul 6 se prezintă concluziile finale privind cercetarea efectuată și contribuțiile personale la rezultatele obținute.

2. DEZOXIDAREA ȘI DESULFURAREA OȚELURILOR CU ZGURI REDUCĂTOARE

Procesele siderurgice care stau la baza producerii fontei, feroaliajelor și a oțelului se desfășoară în cea mai mare parte cu participarea zgurii, ale cărei caracteristici chimice și fizice, trebuie să fie în concordanță cu esența procesului și cu scopul urmărit. La elaborarea fontei, zgura trebuie să fie fluidă, să aibă caracter reducător și să aibă capacitate cât mai mare de înglobare a sterilului minereului din încărcătură și a unor impurități, la elaborarea oțelului ea trebuie să fie oxidantă, pentru a asigura afinarea băii metalice, sau cu caracter reducător la dezoxidare și desulfurare pentru a facilita eliminarea oxigenului și sulfului din oțel; la retopirea electrică sub zgură a oțelului, zgura trebuie să aibă caracter reducător, să fie fluidă și cu capacitate mare de reținere a impurităților (sulf și incluziuni nemetalice), iar la turnarea continuă a oțelului să aibă caracter reducător, să fie fluidă pentru a lubrifia pereții cristalizorului și pentru a avea acțiune protectoare împotriva pătrunderii gazelor în oțel. Se poate spune deci că în principal zgurile siderurgice au următoarele funcții:

- protejează baia metalică de pătrunderea unor impurități (H, N, S etc.);
- transmit căldură de la sursa de căldură la baia metalică;
- transmit oxigenul din atmosfera oxidantă băii metalice, și cel adus de materialele oxidante în baia metalică și contribuie astfel la oxidarea elementelor din baia metalică (C, P, Mn, Si, etc.);
- rețin impuritățile în cursul proceselor de topire și afinare;
- să nu transmită oxigen băii metalice în perioada de rafinare, dar să aibă capacitatea de a reține pe durata acestei impuritățile și să permită eliminarea gazelor din oțel.

2.1. Dezoxidarea oțelului prin difuzie (extracție)

În tehnologia de dezoxidare a oțelului, denumirea de „**dezoxidare prin difuzie**” este larg folosită, deși nu corespunde pe deplin proceselor fizico-chimice care au loc în acest caz. Această denumire s-a folosit întrucât sugerează necesitatea existenței unei durate suficiente de timp, corespunzătoare vitezei mici pe care o are difuzia oxigenului, pentru realizarea unei dezoxidări avansate a băii metalice. În ultimii ani, a început să se folosească tot mai mult și denumirea „**dezoxidare prin extracție**”, înțelegând prin aceasta aplicarea în tehnologia de dezoxidare a oțelului a unei metode larg folosite în diferite industrii chimice, cu ajutorul căreia se pot extrage dintr-o soluție unul sau mai mulți componenți, folosind solvenți adecvați. În cazul dezoxidării oțelului prin extracție, drept solvent se folosește zgura proprie dezoxidată (albă ori carbodică), așa cum se obișnuiește încă în unele oțelării cu cuptoare electrice cu arc și căptușeală bazică. Pe plan mondial în majoritatea oțelăriilor drept solvent pentru dezoxidarea oțelului sunt folosite cu mult succes, zgurile sintetice, ele fiind utilizate indiferent de agregatul de elaborare (procesul de dezoxidare se desfășoară în oala de turnare) pe de o parte, iar pe de altă parte acestea permit să se obțină oțeluri ieftine și cu proprietăți superioare.

2.1.1. Procesele fizico chimice le dezoxidarea prin difuzie

În principiu, dezoxidarea prin difuzie se bazează pe faptul că oxigenul, respectiv oxidul feros FeO, este solubil atât în oțel cât și în zgură, se repartizează între aceste faze, conform constantei de repartiție a oxigenului:

$$K_O = \frac{a_{(O)}}{a_{[O]}} = \frac{Y_{(O)} \cdot (O)}{Y_{[O]} \cdot [O]} = f(T) \quad (2.1)$$

Întrucât baia metalică este o soluție foarte diluată ($Y_{[O]} \sim 1$) și rezultă:

$$K_O \equiv Y_{(O)} \frac{(O)}{[O]} = f(T) \quad (2.2)$$

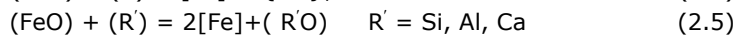
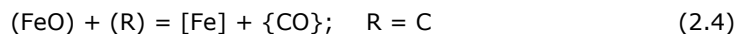
Raportul de repartiție rezultă din expresia:

$$L_O = \frac{(O)}{[O]} = f(T); L_O = \frac{(FeO)}{[FeO]} = f(T) \quad (2.3)$$

Din expresia (2.3) se observă că odată cu scăderea (O) sau (FeO), pentru a menține L_O , respectiv (FeO) constant, la o temperatură dată, trebuie să scadă și [O]. Prin consumarea (O), ceea ce are ca urmare scăderea $a_{(O)}$, respectiv $a_{(FeO)}$, se creează premise favorabile pentru trecerea oxigenului din baia metalică în zgură ((FeO) → [FeO]), impusă de menținerea constantă a valori L_O , respectiv L_{FeO} . Practic, consumarea (O), respectiv a conținutului de (FeO), se realizează în prezența unor zguri reducătoare, a SiO₂ (care leagă (FeO)) sau a unor zguri lipsite de oxizi de fier (zguri sintetice).

Trecând de la aspectul matematic la cel tehnologic, dezoxidarea prin extracție înseamnă folosirea unor zguri practic lipsite de FeO (de dorit sub 1% FeO) obținute prin următoarele variante:

a) introducerea în zgură a unor elemente cu afinitate mare față de oxigen (C, Si, Al, Ca), care reduc oxidul feros, precum și oxizi unor elemente de aliere de aliere valoroase (Cr, Ti, V, W etc.) care pot fi recuperate (regenerate) din zgură prin reacții de forma:



În loc de reducători, se poate adăuga pe zgură, cuarțită (sau alte materiale care conțin SiO₂ liber), în care oxizii bazici FeO și MnO, liberi în zgură, se leagă ca silicați, iar din baia metalică vor difuza alte cantități de oxizi în zgură.

b) înlocuirea zgurii de afinare (oxidantă) cu o nouă zgură, reducătoare, cu conținut foarte mic de FeO.

Această variantă se aplică atunci când zgura nu conține elemente a căror recuperare nu se justifică. În acest caz, zgura de afinare (oxidantă) se evacuează din cuptor (cca.90%) și se înlocuiește cu alta nouă, cu caracter reducător, formată din amestecuri de var, fluorină (CaF₂), cocs, ferosiliciu, aluminiu și silicocalciu.

Atât în varianta a) cât și în b) se obțin *zguri reducătoare*, în care (% FeO) < 1,5%. Tipurile principale de zguri reducătoare sunt:

1) **zgura albă**, caracterizată prin prezența a mai puțin de 1,0% CaC₂, se folosește la dezoxidarea oțelurilor cu conținut mic și mediu de carbon;

2) **zgura carbidică**, cu peste 1,0% CaC₂ (în mod obișnuit 2...3% CaC₂), se folosește la dezoxidarea oțelurilor cu conținut mediu și mare de carbon.

Variantele a) și b) de dezoxidare prin extracție se pot aplica cu rezultate satisfăcătoare numai în cuptoare electrice cu arc, în care se poate menține o atmosferă reducătoare (lucru nerealizabil în cuptoarele Siemens - Martin și în convertizoarele cu oxigen).

După Fetters și Chipman [1] raportul de repartiție L_{FeO} este dependent de bazicitatea zgurii (figura 2.1).

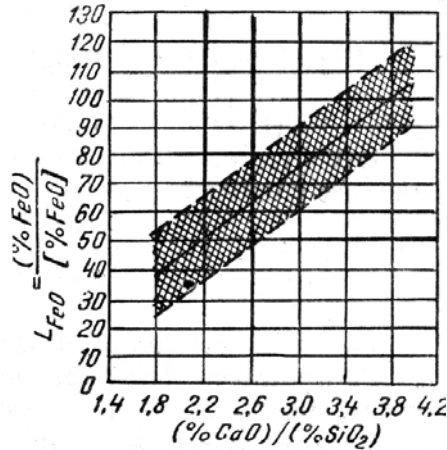


Fig.2.1. Raportul de repartiție a oxidului feros între zgura bazică și oțel în funcție de bazicitatea zgurii

c) tratarea oțelului cu zguri sintetice cu conținut scăzut de FeO, proces care se desfășoară în afara agregatului de elaborare, mai precis în oala de turnare și prezintă avantajul că poate fi aplicată indiferent de agregatul de elaborare.

În toate trei variantele, pentru restabilirea echilibrului repartiției oxigenului între zgură și oțel, oxigenul din oțel difuzează în zgură, mai exact trece în zgură până se revine la valoarea raportului de repartiție corespunzătoare condițiilor date. De aceea dezoxidarea prin extracție este cunoscută mai mult sub denumirea de dezoxidare prin difuzie.

Compoziții de zguri dezoxidante sunt prezentate în tabelul 2.1, [2].

Tabelul 2.1 Compoziții caracteristice de zguri dezoxidante (%), [2]

Tipul de zgură	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaS	CaF ₂	CaC ₂
Albă	55-65	15-20	10-12	2,0-3,0	max. 1,5	max. 1,0	max. 1,0	5-10	0,5-1,0
Carbhidică	55-65	9-15	8-10	2,0-3,0	max. 0,5	max. 0,6	max. 2,0	8-12	2-3
Sintetică	45-55	0-25	5-10	10-45	max. 1,0	max. 1,0	-	3-5	-

Avantajul principal al dezoxidării prin extracție este acela că oțelul astfel dezoxidat are puritate mare.

Dezavantajele dezoxidării prin extracție **în cuptor** sunt:

- durata dezoxidării este mare; pentru o dezoxidare avansată sunt necesare 60...90 min, ceea ce afectează mult productivitatea cuptoarelor;

- zgurile reducătoare cu CaC_2 au aderență mare față de oțel, ceea ce conduce la impurificarea oțelului cu incluziuni de zgură.

Din motivele de mai sus dezoxidarea prin extracție **în cuptor** se aplică din ce în ce mai puțin în oțelării.

Procesul de dezoxidare prin extracție se realizează în următoarele etape:

- a) difuzia oxigenului spre suprafața de contact baie metalică-zgură;
- b) trecerea oxigenului din baie metalică în zgură;

c) difuzia oxigenului în interiorul stratului de zgură. Procesul este caracterizat de expresia constantei globale de viteză

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2} + \frac{1}{SK}} \quad (2.6)$$

în care: D_1 și D_2 sunt coeficienții de transfer de masă a oxigenului în zgură, respectiv în baie metalică;

S - aria suprafeței interfazice dintre baie metalică și zgură;

K - constanta de viteză a procesului de trecere a oxigenului din baie metalică în zgură, prin unitatea de suprafață interfazică.

Iavoiski [3] a stabilit că $D_2 = 10^{-4} \dots 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, iar King [3] a stabilit că $D_1 = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Din aceste date rezultă, că, difuzia oxigenului în stratul de zgură se produce mai greu decât în baie metalică, motiv pentru care se impune ca zgura să fie cât mai fluidă și să aibă un conținut cât mai mic de oxid feros. Având în vedere valoarea foarte redusă a coeficientului D_1 , raportul $1/D_2$ se poate neglija și ca atare expresia (2.13) ia o formă mai simplă:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{\frac{1}{D_1} + \frac{1}{SK}} \quad (2.7)$$

În cuptoarele electrice cu arc, în cazul dezoxidării aria suprafeței interfazice este relativ mică, ceea ce determină ca valoarea produsului S K să fie mult mai mică decât valoarea coeficientului D_1 , astfel încât, raportul $1/D_1$ poate fi neglijat. În acest caz relația (2.7) se simplifică și mai mult devenind:

$$K_{\Sigma} = SK \quad (2.8)$$

Rezultă că pentru asemenea cazuri, valoarea coeficientului vitezei procesului de dezoxidare prin extracție este determinată de constanta vitezei de trecere a oxigenului prin suprafața interfazică, din baie metalică în zgură.

Cercetările efectuate de Iavoiski și King [3], au dovedit că etapa cea mai lentă a procesului care determină atât viteza cât și rezultatele întregului proces este reprezentată de trecerea oxigenului prin suprafața de separație baie metalică-zgură, etapă determinată de un complex de factori printre care: diferența potențialelor oxidante ale celor două faze, activitatea superficială a ionilor de fier și oxigen în cele două faze, mărimea ariei suprafeței interfazice, viteza mișcării straturilor de contact ș.a. În același timp, în interiorul băii metalice cât și al zgurii, în toate agregatele de elaborare, inclusiv în cuptoarele electrice, există numeroși curenți de amestecare, ce asigură un transfer de masă accentuat, cu viteze mult superioare difuziei. Din practica industrială, s-a constatat că, deși oțelul dezoxidat prin extracție are un grad scăzut de impurificare cu incluziuni nemetalice, procedeul prin extracție nu poate asigura o dezoxidare completă, motiv pentru care dezoxidarea prin extracție trebuie urmată, de regulă, de procese de dezoxidare prin precipitare [4].

În practica elaborării oțelului, se aplică unele măsuri pentru scurtarea perioadei de dezoxidare prin extracție, prin accelerarea proceselor de transfer de

masă între baie și zgură, cea mai utilizată fiind agitarea electromagnetică a băii metalice. De menționat că se poate intensifica agitarea și prin suflare de argon în baie prin „țeavă consumabilă” și mai rar prin amestecarea manuală cu „drâgle”.

Pentru reducerea duratei dezoxidării prin difuziune importanță deosebită are **fluiditatea zgurii**, care se obține prin adaos de fluidificatori (CaF_2). Prin creșterea fluidității zgurii se mărește viteza transferului de masă în interiorul zgurii.

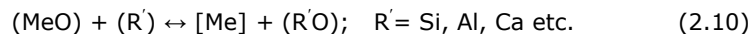
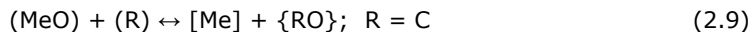
Numeroase lucrări de cercetare [4] au dovedit că o durată prea lungă a dezoxidării prin extracție (nu este indicat a se depăși 60 de minute) are urmări negative asupra calității oțelului (trece din atmosferă în baie H și N).

În plus, se constată în ultimii ani o puternică tendință de a limita aplicarea dezoxidării prin extracție la cuptoarele electrice cu arc la un număr tot mai mic de oțeluri speciale, ca urmare a extinderii a noilor tehnologii de elaborare cu tratarea oțelului în afara agregatului.

În continuare prezint o sinteză a tehnologiilor de dezoxidare prin difuziune, cu referire la cele doua procedee de bază: **dezoxidarea cu zguri reducătoare în cuptor și dezoxidarea cu zguri sintetice în afara cuptorului (în oală)**

2.1.2. Dezoxidarea cu zguri reducătoare în cuptor

Procedeul constă din obținerea unor *zguri reducătoare*, în prezența unor *reducători*, de exemplu: cocs, carbid (CaC_2), FeSi praf, Al, SiCa etc, care asigură reducerea oxizilor (MeO) (oxizi de fier și alții) după reacția generală:



Reducând conținutul de (MeO), respectiv (FeO), se ajunge că: $a_{(\text{O})} < a_{(\text{O})}$, ceea ce determină ca zgura să devină reducătoare față de baia metalică și să permită trecerea oxigenului din oțel în zgură, tinzându-se către un echilibru, determinat de raportul de repartiție L_{O} .

Reacțiile de dezoxidare cu zguri, cu conținut de CaC_2 și carbon, decurg energetic, întrucât CO rezultat, părăsind sistemul, deplasează echilibrul acestor reacții spre dreapta, dar nu se poate aplica la dezoxidarea oțelurilor cu conținut foarte scăzut de carbon, din cauza pericolului de carburare a băii metalice. Dezoxidarea prin extracție este cu atât mai avansată cu cât proporția de reducători în zgură și timpul de reacție sunt mai mari (dar nu peste 60 min.), cu cât distanța pe care are loc difuzia este mai mică și baia este mai agitată.

O problemă importantă a zgurilor reducătoare, în special a celor cu conținut de CaC_2 și C, este îndepărtarea acestora când sunt emulsionate în oțel, proces condiționat de *lucrul de adeziune* W_a , dat de expresia:

$$W_a = \sigma_{12} + \sigma_{13} + \sigma_{23} \quad (2.11)$$

în care σ_{12} , σ_{13} , σ_{23} , sunt tensiuni interfazice (prin 1, 2, 3 se simbolizează fazele: atmosferă, oțel și zgură). Din relația (2.11) se constată că lucrul de adeziune scade cu creșterea tensiunii interfazice oțel-zgură (σ_{23}), care depinde de tipul legăturilor oxigenului în zgură și de creșterea tensiunii superficiale a zgurii. Aceasta din urmă, crește cu valoarea *potențialului ionic* z/r (*valența ionului/ raza ionului*).

Din figura 2.2 rezultă că, ionii bazici și amfoteri cu potențiale ionice ridicate (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}) determină cele mai mari creșteri ale tensiunii superficiale.

Din această cauză, zgurile bogate în CaO, MgO și Al_2O_3 , având valori σ_{23} ridicate se separă ușor de baia metalică. Zgurile bogate în SiO_2 , FeO și în special în

CaC_2 (zguri carbidice dissociate ionic complet), aderă puternic la oțel, deoarece acești componenți scad tensiunea interfazică σ_{23} . Separarea mai anevoioasă a zgurilor bogate în SiO_2 de oțel, prin consumarea unui lucru de adeziune ridicat, trebuie corelată cu coordinarea tetraedrică a silicei, comparativ cu aceea hexaedrică sau octaedrică a oxizilor puternic bazici, în cazul coordonării tetraedrice, legăturile cation-anion sunt mai puternice și mobilitatea ionilor este mai mică, fapt care determină scăderea tensiunii interfațice σ_{23} și creșterea lucrului de adeziune W_a . Cu toate acestea, zgurile acide nu rămân emulsionate în oțel, datorită capacității lor ridicate de coalescență, ceea ce determină creșterea suprafeței specifice de contact între baia metalică și zgură ($\Delta\omega_{23}$) și prin aceasta a valorii entalpiei libere a procesului de coalescență a particulelor mici în particule mari, conform expresiei:

$$-\Delta G^0 = \sigma_{23} \cdot \Delta\omega_{23} \quad (2.12)$$

Oxizii CaO și MgO din zgură oxidantă puternic bazică, având coordinarea hexaedrică sau octaedrică, manifestă legături slabe cation-anion, deci mobilitatea mare a ionilor, necesitând un lucru de adeziune scăzut pentru separarea de baia metalică. Astfel se explică de ce zgura neagră, bazică, are adeziune mai mică față de oțel comparativ cu zgura carbidică (în care carbonul se găsește liber sub formă de anion simplu (C_2^{2-}), sau sub formă polimorfă (C_2^{2-})_n). Este cunoscut faptul că acești anioni ai carbonului au adeziune mare la baia metalică. Din aceste motive, nu este indicată nici carburarea cu cocs în oala de turnare [6].

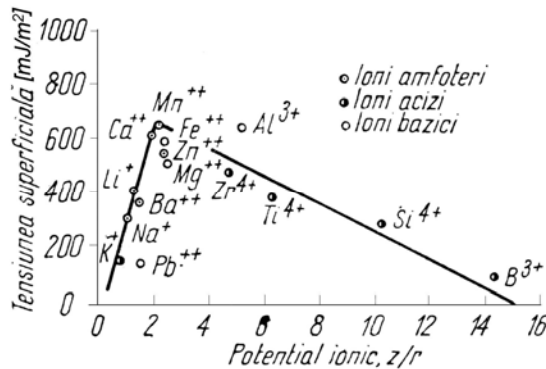


Fig.2.2. Variația tensiunii superficiale a oxizilor puri, cu potențialul ionic, cu potențialul ionic, la 1400°C, [5].

De asemenea, tensiunea superficială a zgurii și oțelului scade cu creșterea temperaturii, ceea ce explică de ce oțelul supraîncălzit este mai impurificat cu incluziuni nemetalice

2.1.2.1. Dezoxidarea cu zgură albă

Pentru a grăbi formarea zgurii reducătoare, se obișnuiește să se amestece componenții ei înainte de a fi introduși în cuptor. După evacuarea zgurii oxidante se adaugă pe baia metalică un amestec format din var (cca 80%) și fluorură de calciu (cca 20%) în proporție de până la 1,0% din greutatea șarjei, în 2 -3 reprize la intervale de 7-10 min. După dizolvarea acestui adaos se adaugă în continuare 1,5 - 2,0 % amestec reducător format din var, fluorură de calciu, ferosiliciu (praf sau mărunț), aluminiu (de dorit granule), silicocalciu etc., în diferite proporții, funcție de

compoziția chimică a oțelului procesat, de exemplu:

- var, ferosiliciu mărunț, cocs și fluorină – 5, 2; 3;1;
- var, ferosiliciu mărunț, cocs, aluminiu și fluorină – 5, 2; 2;1;1;
- var, ferosiliciu mărunț, aluminiu, silicocalciu și fluorină – 5, 2; 2;1;1.

Adaosul se face în de asemenea în 2-3 reprize la intervale de cca. 10 min.

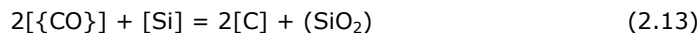
Primul amestec reducător este indicat pentru oțelurile cu conținut final de carbon peste 0,25 %, iar ultimul pentru oțeluri foarte moi.

Pe durata adaosului de amestec reducător zgura se deschide la culoare: devine cafenie, cât timp difuziunea oxizilor din baia metalică în zgură este puternică; după aceea devine gălbuie, ceea ce înseamnă că în zgură conținutul de oxizi a scăzut mult; la sfârșit, zgura devine albă (**cenușiu deschis**), iar în contact cu aerul, zgura se pulverizează ca un praf alb sau slab colorat în cenușiu, gălbui sau verde, în funcție de conținutul de oxizi de fier, mangan, sau crom (pulverizarea se datorează descompunerii alotropice a ortosilicatului de calciu la răcire (cu mărire de volum de 11%) [5].

După fiecare adaos pentru zgură, se amestecă numai după ce s-a consumat reducătorul și cu grijă, pentru a nu carbura oțelul la întâmplare și pentru a nu murdări oțelul cu zgură, prin emulsionarea acesteia.

Zgura albă trebuie să fie în cantitate mică (cel mult 4% față de greutatea oțelului) și va avea compoziția chimică în limitele următoare: 55 - 65% CaO, 15 - 20% SiO₂, 1,5 - 3% Al₂O₃, sub 10% MgO, sub 1,5% FeO, sub 1% MnO, sub 1% CaS, 0,5 - 1% CaC₂ și 7 - 10% CaF₂ (uneori până la 15 - 18% pentru a asigura fluiditatea zgurii).

Deoarece sub zgură dezoxidată oțelul nu mai fierbe, oxidul de carbon aflat în baia metalică sau care se mai formează la suprafața acesteia în contact cu zgura, nu se mai îndepărtează și este redus de siliciu după reacția:



În oțel rămâne carbonul și o parte din SiO₂. Acest carbon și cel care ajunge în baia metalică prin intermediul zgurii, determină o carburare a oțelului cu circa 0,02% C/h, considerată ca medie pentru timpul de menținere sub zgură albă. Durata perioadei de dezoxidare sub zgură albă este de 50 - 60 min. Prolungind durata dezoxidării la 70 - 90 min (și excepțional 120 min) pentru a scădea mai mult conținutul de [O] și de produse de dezoxidare, crește apreciabil conținutul de azot în oțel. Respectând duratele normale de dezoxidare și ținând seamă de puterea mică de carburare a zgurii, dezoxidarea prin difuzie cu zgură albă este indicată la elaborarea oțelurilor cu conținut de carbon mic. La oțelurile cu conținut de carbon ridicat se folosește când se prescriu limite strânse pentru C și în cazurile când dezoxidarea prin difuzie se începe la un conținut prea mare de [C].

2.1.2.2. Dezoxidarea cu zgură carbidică

Dezoxidarea cu zgură carbidică se utilizează la elaborarea oțelurilor cu conținut ridicat de carbon (și mai ales când se admit limite mari pentru acesta), și decurge în același mod ca cea cu zgură albă, cu observația că amestecul reducător este mai bogat în carbon, de exemplu:

- var, ferosiliciu mărunț, cocs și fluorină – 5; 1; 3; 1;
- var, ferosiliciu mărunț, cocs, aluminiu și fluorină – 5; 1; 3; 1; 1;
- var, ferosiliciu mărunț, aluminiu, silicocalciu și fluorină – 5; 2; 3; 1; 1;

Cantitatea de amestec reducător folosită în decursul perioadei de dezoxidare prin difuziune este de 2 - 3% față de greutatea oțelului. Compoziția zgurii carbidice este cuprinsă în limitele următoare: 55 - 65%CaO, 9 - 22% SiO₂, sub 4% Al₂O₃,

sub 10% MgO, 1 - 3%CaC₂, 8 - 12% CaF₂ (uneori până la 18%), sub 2% CaS, sub 0,8 % FeO și sub 0,8% MnO (o compoziție tipică este următoarea: 60 - 65% CaO, 18 - 22% SiO₂, 0,3 % Al₂O₃, 7 - 9 % MgO, 1 - 1,5 % CaC₂, 0,3 % CaS, 0,5 % FeO, 0,1 % MnO). În contact cu apa, zgura carbidică produce acetilenă, iar în contact cu aerul, se pulverizează și devine un praf de culoare cenușiu deschis - cenușiu închis în funcție de excesul de C.

Având conținut mai mare de CaC₂, conține mai puțini oxizi metalici, de exemplu, într-o zgură care conține 1,3% CaC₂, conținutul de FeO poate fi scăzut până la 0,40%, iar cel de MnO până la 0,60%, în funcție de durata perioadei de dezoxidare prin difuziune; Folosirea zgurii carbidice prezintă însă următoarele dezavantaje:

- reflectă mai puternic căldura, deci este necesară o atenție deosebită pentru a nu distruge zidăria și bolta cuptorului;
- carburează baia cu 0,03 - 0,05% C/h (anormal cu până la 0,10% C/h – la conținuturi mici de carbon în baia de oțel);
- la amestecare și la evacuare în oala de turnare, zgura carbidică se emulsionează puternic în oțel, din care se separă foarte greu.

Din cauza ultimului dezavantaj, zgura carbidică nu corespunde pentru dezoxidarea oțelurilor la care se cere grad foarte mare de puritate (de exemplu oțeluri de rulmenți), iar când se folosește, pentru a limita impurificarea oțelului cu incluziuni nemetalice de zgură (și carburarea), înaintea alierii, când oțelul este avansat dezoxidat prin difuziune, se procedează astfel:

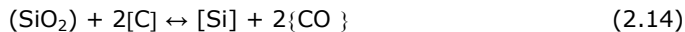
- se amestecă cu multă precauție;
- se controlează atent compoziția chimică și temperatura;
- se „sparge” (termen frecvent folosit în practica elaborării oțelului) zgura carbidică, adică se transformă în zgură albă.

Pentru transformarea zgurii carbidice, se deschide ușa cuptorului timp de circa 5 min sau se adaugă puțină arsură de fier pe zgură pentru a oxida parte din carbura de calciu (se practică și deschiderea ușii cuptorului și cuplarea instalației de desprăfuire). După aceasta se folosește numai amestecul indicat la zgură albă.

2.1.2.3. Dezoxidarea prin difuziune, folosind Si și Al

Deoarece zgura cu CaC₂ și C carburează oțelul, la elaborarea oțelurilor cu conținut foarte scăzut de carbon, se folosește metoda de dezoxidare prin difuziune cu adăugare de siliciu și aluminiu pe zgură (după îndepărtarea parțială a zgurii de oxidare, dacă elementele de recuperat din aceasta nu justifică prelungirea dezoxidării). Rezultă o zgură bogată în SiO₂ și Al₂O₃.

Comportarea acestei zguri față de oțel poate fi apreciată orientativ cu ajutorul datelor obținute prin cercetări în condițiile din furnal în care, ca și în cuptorul electric, se găsește în prezență zgură din sistemul SiO₂-Al₂O₃-CaO și cocs. Astfel, activitatea silicei $a_{(SiO_2)}$ care determină repartiția siliciului între zgură și baia metalică poate fi calculată considerând condițiile de echilibru ale reacției dintre silice (cristobalită) și carbon (grafit):



Zgura acidă cu raportul CaO/SiO₂ = 0,4 - 1,2 conduce la conținut relativ mare de Si în baia metalică (deci dezoxidare prin precipitare (deci regenerarea siliciului), iar trecerea oxidului feros din baia metalică în zgura vâscoasă este înceată; totuși reducerea oxizilor metalici este acceptabilă și rapidă. În aceste condiții se poate scurta durata elaborării, încât metoda de dezoxidare cu Si și Al este

rentabilă la oțelurile puternic aliate cu crom (inoxidabile și refractare). După dezoxidarea zgurii și corectarea compoziției chimice a băii metalice (aliere), se face dezoxidarea acesteia prin precipitare și se evacuează oțelul [5].

2.1.2.4. Considerații cu privire la vitezele reacțiilor de dezoxidare prin difuzie

Reacțiile care au loc la dezoxidarea prin difuziune - reacții de suprafață - decurg cu viteze mici. La aceasta contribuie și faptul că baia este calmată iar suprafața de contact între zgură și oțel este mică în raport cu adâncimea băii metalice și viteza de difuziune în sistem eterogen este mică.

Dezoxidarea prin difuzie este cu atât mai avansată, adică oxizii ajung mai ușor din oțel în zgură, și reacțiile au loc cu viteze mai mari și mai avansat, cu cât conținutul de reducători în zgură este mai mare, timpul de reacție - mai lung, distanța pe care are loc difuziunea - mai scurtă și baia metalică - mai agitată. Oțeluri avansat dezoxidate se obțin deci mai sigur dacă adâncimea băii metalice h_0 este mică, adică dacă se limitează supraîncărcarea cuptorului, motiv pentru care la elaborarea oțelurilor cu prescripții grele, mulți preferă cuptoare electrice de capacitate mică și mijlocie (până la 20t).

Se poate obține dezoxidare avansată (deci oțel de calitate superioară) și în cuptoare de capacitate mai mare (până la 100 t) sau cu supraîncărcare până la o anumită limită, dacă se asigură o agitare mai puternică, prin fierbere în perioada de afinare, prin amestecare electromagnetică în perioada de dezoxidare.

2.1.3. Dezoxidarea cu zguri sintetice (în afara cuptorului de elaborare)

Un procedeu original de rafinare a oțelului prin amestecarea intensă a masei metalice topite și a masei de zgură în oala de turnare, cu o importantă mărire a suprafeței de contact dintre fazele în reacție, a fost pus la punct de ing. A.S. Tocinski, în 1914 la uzina „MOTOVILIHINSK” din orașul Perm. La început, pentru tratare a fost folosită zgură din amestec de anhidridă borică și borax, iar după aceea a fost folosit un amestec din sticlă solubilă și sodă calcinată [20].

Cercetările au continuat cu zgură sintetică acidă cu următoarea compoziție: 50 - 52% SiO_2 ; 10-14% Al_2O_3 ; 10 - 15% $\Sigma\text{CaO} + \text{MgO}$, 15 - 20% oxizi de fier și restul alți oxizi.

Cercetări privind procesare oțelului cu zguri sintetice au efectuat și de către P. Perren (în 1930) la uzina „EUGINET” (Franța) [20].

Dezoxidarea cu zguri sintetice are loc la sfârșitul perioadei de afinare, după o predezoxidare în cuptor, se evacuează oțelul în oala de turnare, pe fundul căreia s-a introdus în prealabil zgură sintetică lichidă (tehnologie mai veche) sau amestec mecanic reducător (tehnologie mai nouă) care în contact cu oțelul lichid se topește (se zgurifică). Oțelul curge în oala de turnare, de la o înălțime de 5 - 7 m, peste o zgură sintetică lichidă, respectiv amestecul mecanic reducător, care reprezintă 1 - 5% din greutatea oțelului. Zgura sintetică - săracă în FeO și MnO - este emulsionată în oțel, deci își mărește mult suprafața de contact și ca urmare, oxidul feros din oțel difuzează în particulele de zgură, apropiindu-se repede de valoarea dată de raportul de reparație corespunzător temperaturii respective:

$$[FeO] = \frac{(FeO)}{L_{FeO}} \quad (2.15)$$

Practic nu se atinge acest raport de repartiție, dar rezultatele se apropie cu atât mai mult, cu cât zgura sintetică se topește la temperatură mai joasă și aderă mai puțin la oțel. În acest caz, oxidul feros trece repede din oțel în zgură, iar aceasta (împreună cu produsele de reacție) se coagulează și se separă avansat. S-a dovedit că asemenea proprietăți au zgurile bazice sărace în SiO_2 și fără oxizi de fier liberi.

Comparând compoziția zgurii sintetice bazică cu a celei albe, se poate ajunge la concluzia că s-ar putea limita durata perioadei de dezoxidare prin difuziune până ce zgura este albă și să se completeze dezoxidarea prin emulsionarea acestei zguri în oțel în oala de turnare la evacuare. Este însă de remarcat că înainte de evacuare, zgura trebuie să fie fluidificată avansat și că totuși oțelul va fi mai murdar, datorită conținutului mai ridicat de (SiO_2).

Dezoxidarea cu zgură sintetică duce la creșterea producției de oțel, prin scurtarea perioadei de afinare și de dezoxidare, nefiind necesară îndepărtarea avansată a oxidului feros și a altor produse înainte de evacuarea oțelului din cuptor. Astfel se poate obține oțel de calitate în ceea ce privește conținutul de incluziuni nemetalice, în viitor se așteaptă îmbunătățirea gradului de puritate pe baza alegerii corespunzătoare a compoziției chimice a zgurii.

Prin procedeul menționat anterior, se înlătură dezavantajul procedeeului clasic de dezoxidare prin extracție (cu zguri reducătoare), care constă în suprafață de contact redusă între zgură și baia metalică, fapt care are drept consecință o viteză redusă de reacție. Zgura folosită fiind fluidă (punct de topire sub $1400^\circ C$), emulsionează în oțelul lichid, mărindu-se astfel considerabil suprafața de contact între cele două faze lichide: baia metalică și zgură. În asemenea condiții, se reduc distanțele de difuzie ale oxigenului spre suprafața de contact între cele două faze și crește viteza de reacție.

Din practică s-a constatat că cele mai adecvate zguri sunt cele din sistemul $CaO-Al_2O_3$, a căror vâscozitate la $1480 - 1500^\circ C$ este de numai $0,1-0,3 \text{ Ns/m}^2$ ($1 - 3 \text{ Poise}$). Zgurile pe bază de $CaO-Al_2O_3$ se remarcă printr-o tensiune superficială înaltă, aceasta fiind la $1500 - 1550^\circ C$ de $500 - 600 \text{ mJ/m}^2$, valoarea calculată pe baza relației lui Appen [4]:

$$\sigma = \sigma_1 N_1 + \sigma_2 N_2 + \dots = \sum_{i=1}^n \sigma_i N_i \quad (2.16)$$

în care: - $\sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_n$ sunt tensiunile superficiale ale componentilor puri

($\sigma_{CaO} = 520 \text{ mJ/m}^2$; $\sigma_{Al_2O_3} = 720 \text{ mJ/m}^2$);

- $N_1, N_2 \dots N_n$ - fracțiile molare ale componentilor.

În practica dezoxidării s-au folosit și alte tipuri de zguri, de exemplu, zgurile din sistemele $CaO-TiO_2$ (30% CaO , 70% TiO_2) sau $Al_2O_3 - TiO_2$, caracterizate prin temperaturi joase de topire, $CaO-Al_2O_3 - SiO_2, -Al_2O_3 - CaF_2$ [4].

Sub acțiunea zgurilor sintetice, procesul de dezoxidare prin extracție, care depinde, în principal, de $a_{(FeO)}$ (practic nulă în aceste zguri), se apropie în timp foarte scurt de starea corespunzătoare raportului de repartiție L_{FeO} respectiv L_O .

În cazul prelucrării oțelului cu zguri sintetice, când, în urma turnării de la mare înălțime de 6-7 m, oțelul străbate zgura sub forma unei multitudini de picături, aria suprafeței interfaciale S capătă valori de mii de ori mai mari ($10^4 - 10^6$) decât în cazul dezoxidării oțelului zguri reducătoare în cuptorul electric cu arc. În acest caz, valoarea produsului SK va crește foarte mult, fiind mai mare decât valoarea

coeficientului D_1 ceea ce permite neglijarea în formula (2.17) a raportului $l/(SK)$, astfel încât relația se simplifică, luând forma:

$$K_{\Sigma} = D_1 \quad (2.17)$$

Prin urmare constanta globală a vitezei procesului va fi determinată de coeficientul difuziei oxigenului în interiorul zgurii sintetice.

În lucrarea lui N.M.Ciuiko și a colaboratorilor acestuia [7] sunt analizate unele probleme teoretice ale tratării oțelului în oala de turnare cu zguri de cuptor electric și zguri sintetice. Rezultatele tratării metalului cu ajutorul zgurilor depind:

- de gradul de fracționare și de emulsionare a zguri în picături fine și apropierea sistemului metal-zgură de starea de echilibru;
- de capacitatea de coagulare și coalescență a particulelor de emulsie de zgură și ieșire la suprafața oțelului lichid;
- de capacitatea dezoxidantă și desulfurantă a zgurii, caracterizată prin concentrația activă de (FeO) în aceasta, de bazicitatea și temperatura ei.

Raza minimă a picăturii de zgură, care depinde de înălțimea de cădere a oțelului lichid se poate calcula cu relația:

$$r_{min} = \frac{2\sigma_{23}}{C \cdot \gamma_H \cdot H} \quad (2.18)$$

în care: σ_{23} este tensiunea interfațială oțel-zgură;
 $\gamma_H \cdot H$ - presiunea ferostatică a oțelului;
 C - coeficient egal cu 0,2.

În tabelul 2.2 se prezintă valorile pentru raza minimă a picăturii de zgură la 1500°C, pentru două grupe de oțeluri (A- oțel cu 0,98% C și 1,30% Cr ; B- oțel cu 0,98% C și 1,30% Cr), în cazul dezoxidării cu zguri din sistemul CaO-Al₂O₃. Valoarea tensiunii interfațiale σ_{23} , folosită în calcul, a fost 984 mJ/m² la oțelurile din grupa A și de 538 mJ/m² la oțelurile din grupa B [8].

Tabelul 2.2. Valorile r_{min} pentru picăturile de zgură

Înălțime de cădere H, în m	r_{min} (mm)	
	* A	** B
1	0,145	0,086
2	0,072	0,043
3	0,048	0,029
4	0,036	0,021
5	0,029	0,017
6	0,024	0,014
7	0,021	0,012

Din ecuația (2.18) rezultă că raza particulelor de emulsie de zgură crește odată cu mărirea valorii tensiunii interfațiale la limita metal-zgură și scade odată cu mărirea înălțimii de cădere a jeturilor de metal. Când tensiunea interfațială este mică, zgura se fracționează mai bine, însă incluziunile de zgură aderă bine de metal și se separă dificil, ies la suprafață și impurifică oțelul cu incluziuni nemetalice.

La oțelurile din grupa A, conținutul de oxigen și sulf scade cel mai mult la tratarea metalului cu zguri de compoziție chimică apropiată de a celor albe utilizate la cuptoarele electrice cu arc: sub 0,3% FeO; 48 - 54% CaO ; sub 12 % MgO; 60 - 63% Σ (CaO + MgO; - oxizi cu caracter bazic); 32 - 35% Σ (SiO₂ + Al₂O₃; - oxizi cu caracter acid, SiO₂ cu caracter acid, Al₂O₃ cu caracter amfoter, dar care în zgura puternic bazică se comportă ca unul cu caracter acid); CaP₂ ≤ 2 %.

2.1.4. Trivialul de coeziune și trivialul de adeziune

La tratarea oțelului lichid în oala de turnare cu zgură, capacitatea zgurii de a emulsiona în metal și de a forma picături mărunte este condiționată în foarte mare măsură de proprietățile sale superficiale (tenso-active) la limita cu faza gazoasă și faza metalică. Forțele de aderență din interiorul zgurii sunt definite de către activitatea de coeziune.

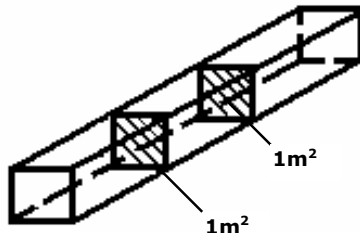


Fig. 2.3. Schema calculului trivialului de coeziune, [2]

Trivialul de coeziune este lucrul mecanic necesar pentru separarea unei coloane de fază lichidă cu secțiunea de 1 m^2 în două părți (figura 2.3). Deoarece tensiunea superficială σ acționează pe ambele suprafețe de separare, trivialul de coeziune W_c va fi:

$$W_c = 2\sigma \quad [\text{J/m}^2] \quad (2.19)$$

Trivialul de coeziune reflectă tendința fazei lichide de a-și menține integritatea. El este cu atât mai mare cu cât tensiunea superficială a fazei lichide este mai mare.

Trivialul de adeziune este lucrul mecanic necesar pentru desprinderea unei faze de cealaltă, cu care este în contact pe o suprafață de 1 m^2 . În cazul contactului zgură - baie metalică trivialul de adeziune W_a va fi [2]:

$$W_a = \sigma_m + \sigma_z - \sigma_{m-z} \quad [\text{J/m}^2] \quad (2.20)$$

unde: σ_m și σ_z - tensiunea superficială a fazei metalice, respectiv a zgurii;
 σ_{m-z} , σ_{m-g} , σ_{z-g} - tensiunile interfazice metal-zgură, metal-gaz, respectiv zgură-gaz

În cazul schemei din figura 2.4, din care rezultă relația

$$\sigma_{m-z} = \sigma_{m-g} - \sigma_{z-g} \cdot \cos \theta, \quad (2.21)$$

relația (2.20) devine:

$$W_a = \sigma_{m-g} + \sigma_{z-g} - \sigma_{m-g} + \sigma_{z-g} \cos \theta = \sigma_{z-g} (1 + \cos \theta) \quad (2.22)$$

Notând simplu $\sigma_{z-g} = \sigma_z$ rezultă:

$$W_a = \sigma_z (1 + \cos \theta) \quad (2.23)$$

În tabelul 2.3 se prezintă pentru zguri sintetice de diferite compoziții chimice valoarea tensiunii superficiale [4].

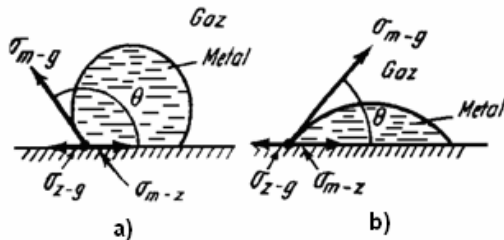


Fig. 2.4. Echilibrul tensiunilor superficiale la contactul între faza metalică și un suport solid [2]:
a) - neumectare; b) - umectare

Tabelul 2.3. Valoarea tensiunii superficiale a zgurii, [4]

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaF ₂	Na ₃ AlF ₃	σ _{za} mJ/m ²
50,4	17,4	17,4	8,7	6,1	-	423
54,2	18,7	4,7	9,3	13,1	-	400
53,7	18,5	9,2	9,2	6,5	2,8	406

Tensiunea interfazică dintre zgură și metal a fost calculată cu ajutorul formulei:

$$\sigma_{m-zg} = \sqrt{\sigma_m^2 + \sigma_{zg}^2 - 2\sigma_m\sigma_{zg} \cos \theta} \quad (2.24)$$

unde θ este unghiul marginal de contact dintre picătura de zgură și suprafața metalului lichid.

Într-o serie de lucrări I.M. Iakușev, V. D. Smoliarenko și F.F. Bdneral [20] au studiat tensiunea interfazică a oțelului lichid, la mai multe grupe de oțeluri, la limita cu zgurile sintetice topite.

Valorile tensiunii superficiale σ_m a metalului determinate pe baza dimensiunilor picăturii de metal pe un suport de oxid de aluminiu, în atmosferă de heliu la 1600 °C.

Din determinări rezultă că valorile mărimii σ_m pentru oțelurile studiate ($C = 0,15 - 0,98\%$) au fost găsite apropiate și egale cu 1415 - 1490 (mJ/m²). Situația se datorează faptului că conținutul elementelor superficial active în aceste substanțe (O, S și P) a fost practic identic.

Pentru la aceleași grupe de oțeluri dezoxidarea cu zgură albă cu diferite adaosuri de alumina și fluoruri de calciu și natriu a condus la obținerea următoarelor valori pentru acestea: tensiunea $\sigma_{m-za} = 1160 - 1280$ mJ/m², unghiul de umectare $\theta = 44 - 53^\circ 30'$, lucrul mecanic de coeziune, respectiv adeziune, $W_o = 800 - 846$ mJ/m², respectiv $W_a = 612 - 660$ mJ/m² și coeficientului de scurgere $P = W_a - W_o = -148 \dots -213$ mJ/m².

Odată cu mărirea coeficientului de scurgere se îmbunătățesc proprietățile de emulsionare ale zgurei.

La dezoxidarea cu zguri sintetice se produce o *coalescența forțată* a produșilor de dezoxidare, care părăsesc rapid baia metalică. Prin trecerea continuă a oxigenului din baia metalică în zgură, tensiunea interfazică crește, ca urmare a scăderii conținutului de [O], ceea ce duce la micșorarea lucrului de adeziune W_a și la coalescența puternică a particulelor nemetalice, aflate în suspensie în oțelul lichid. În procesul de decantare ale suspensiilor nemetalice, un rol însemnat îl are raportul între raza r a suspensiei și raza R a picăturii de zgură (r/R), care trebuie să fie cât mai mic posibil. Practic, picăturile de zgură având un diametru de 10...1000 ori mai mare decât cel al incluziunilor nemetalice din oțel, există condiții favorabile pentru îndepărtarea rapidă a acestora din urmă din baia metalică.

Pentru calculul coalescenței forțate se poate folosi relația:

$$V = \frac{M \cdot g(\gamma_o - \gamma_e)}{\sigma \cdot \gamma_e \cdot \eta} (2 + S - 2S^2 - S^3) \quad (2.25)$$

în care: V este volumul în care are loc coalescența particulelor, egal cu produsul dintre numărul particulelor și volumul în care are loc coalescența unei singure particule;

M – masa fazei emulsionate;

g – accelerația gravitațională;

γ_o – greutatea specifică a oțelului;

γ_e – greutatea specifică a fazei emulsionate;

η – vâscozitatea oțelului;

$S = r/R$.

Numărul de particule nemetalice care rămân în baia metalică după coalescență, la timpul t , la un raport $S \leq 0,4$ se obține relația:

$$n = n_0 \exp\{-V_0\} \quad (2.26)$$

în care n_0 este numărul inițial de particule nemetalice, iar V_0 este volumul inițial în care are loc coalescența.

2.2. Dezoxidarea oțelului lichid prin injectarea materialelor pulverulente

2.2.1. Generalități

Unul din mijloacele moderne și de mare eficiență pentru obținerea oțelurilor de înaltă puritate este reprezentat de procedeul de rafinare prin injectarea pulberilor reactive. Apărut inițial ca o posibilitate de obținere a unor conținuturi scăzute de sulf și de incluziuni nemetalice, procedeul s-a extins și în desfășurarea altor procese metalurgice: defosforare, dezoxidare, aliere, controlul formei și morfologiei incluziunilor, etc. Procedeul a fost elaborat de firmele Thyssen-Niederrkein AG din Oberhausen – Germania (procedeul TN) și Scandinavian Steel Industry-Suedia (Scandinavian Lancers Ladle Injection System).

Procedeul permite o utilizare eficientă a calciului ca desulfurant și dezoxidant activ al oțelului lichid. Este cunoscut faptul că, utilizarea calciului ca desulfurant și dezoxidant în procedeele clasice de tratare a oțelului lichid, prin adaosul direct în oala de turnare, întâmpină serioase dificultăți, pe de o parte, din cauza volatilizării avansate a acestui element, ca urmare a tensiunii sale mari de vapori la temperatura băii metalice, iar pe de altă parte, reactivității sale ridicate cu sulful și oxigenul, ceea ce face ca repartiția uniformă a calciului în baia metalică să constituie o problemă greu de rezolvat. În oarecare măsură, aceste deficiențe au fost înlăturate prin folosirea compușilor de calciu (CaC_2 , CaSi , CaSiBa , CaSiSr , CaAl , AlCaSi), cu toate că și distribuția uniformă în baia metalică a acestora nu este pe deplin asigurată.

Un parametru important al procesului de rafinare prin injecție este presiunea de insuflare a gazului purtător, care trebuie să astfel aleasă încât să se asigure alimentarea continuă a băii cu pulberi, fără șocuri și cu variații minime de presiune la orificiile de ieșire ale lăncii.

Injecția materialelor pulverulente, în oțelul lichid se poate efectua în următoarele variante tehnologice:

a) injectarea la adâncime mică în baia metalică;

Metoda permite introducerea materialelor pulverulente cu o granulometrie variabilă, sub suprafața băii metalice, la 0,2...0,4m, și este indicată pentru recarburarea pentru obținerii unui oțel dur și alierea în limite precise cu feroaliaje.

b) injectarea profundă;

Metoda permite introducerea în baia metalică la adâncime mare (80-90% din adâncimea băii) a pulberilor reactive conținând elemente volatile la temperatura oțelului lichid, precum calciul și magneziul. Se realizează astfel, o utilizare eficientă a acestor elemente desulfurante și dezoxidante active ale oțelului lichid. Injectarea în profunzime, sub o puternică presiune ferostatică necesită materiale pulverulente în particule de dimensiuni mici ($<0,4$ mm) și controlul foarte precis al parametrilor de insuflare.

2.2.2. Dezoxidarea și alierea oțelului

Procedul de rafinare prin injecție permite menținerea sau scăderea conținutului de [O] (valoarea medie este de 30ppm) și implicit creșterea purității oțelului. Conținutul total de oxigen O_{tot} , este mai mic în cazul injecției pulberilor la adâncimi mai mici în baia metalică (15...35 ppm), și dimensiunea medie a incluziunilor în oțelul solidificat este mai redusă decât în cazul injecției la adâncimi mari.

În practica curentă se constată reduceri mai importante ale conținutului O_{tot} în cazul injectării fluxurilor (CaC_2 , CaSi, CaSiBa, CaSiSr, CaAl, AlCaSi, CaO), comparativ cu folosirea de CaSi și cu simpla barbotare cu argon a băii metalice. La utilizarea fluxurilor, conținutul O_{tot} a scăzut până la 20 ppm, după 15...20 min de tratament.

Aplicarea tehnologiei de injectare a materialelor pulverulente în oțelul lichid pentru alierea acestuia trebuie să țină cont de următoarele aspecte:

- limitarea intrării în contact a materialelor injectabile cu fazele consumatoare ale acestor materiale;
- asigurarea unor viteze mari de aliere.

2.2.3. Micșorarea conținutului și modificarea morfologiei incluziunilor nemetalice

Gradul de impurificare al băii metalice, exprimat prin conținutul de $[O]_{tot}$, înainte de tratamentul prin injecție, depinde de tratamentul de elaborare premergător. Astfel, dacă baia metalică a fost dezoxidată în cuptor, conținutul de $[O]_{tot}$ este în medie de 45 ppm, în timp ce dacă dezoxidarea și corecția de compoziție se efectuează în oala de turnare aceste de atinge 100 ppm.

În timpul tratamentului prin injecție cu elemente dezoxidante și desulfurante se remarcă o diminuare a conținutului de $[O]_{tot}$ frecvent sub 30 ppm și modificări ale morfologiei incluziunilor la sfârșitul tratamentului. Punctul scăzut de topire al noilor incluziuni formate (aluminați de calciu) favorizează coalescența lor în picături mari sferice care decantează ușor ca urmare a agitării băii metalice, datorită barbotării cu argon.

În urma tratamentului de injecție are loc o modificare a incluziunilor. „Aglomerările” de incluziuni de Al_2O_3 sunt transformate în aluminați de calciu cu dimensiuni reduse ($< 20 \mu m$), de formă globulară și uniform distribuiți în masa metalică, atunci când insuflarea are loc la adâncime mare. Uneori acești aluminați de calciu sunt înconjurați de un inel de CaS, [9].

Modificarea compoziției și morfologiei incluziunilor nemetalice la injectarea materialelor reactive pulverulente pe bază de calciu în oțelul lichid este prezentată în figura 2.5. Gradul de transformare al incluziunilor depinde de modul de lucru și

cantitatea de pulbere injectată în baia metalică.

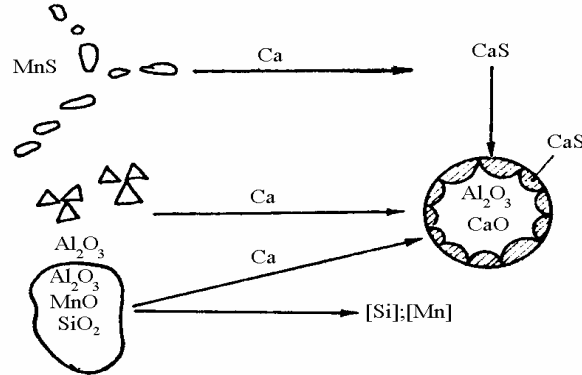


Fig.2.5. Modificarea compoziției și morfologiei incluziunilor nemetale prin injecția oțelului lichid cu pulberi reactive cu conținut de calciu, [9]

Astfel, după insuflarea de SiCa la adâncime mică incluziunile se diferențiază în funcție de cantitatea de SiCa insuflată [9];

- la un consum de 0,6 kg Ca/t oțel majoritatea incluziunilor sunt aluminați globulari, dar în baia metalică se mai mențin "aglomerări" de alumină și sulfuri de mangan rare de formă alungită;
- la un consum de 0,9 - 1,5 kg SiCa/t oțel incluziunile sunt formate din aluminați de calciu globulari înconjurați de un inel de CaS.

Un lucru deosebit de important este absența în oțel a incluziunilor liniare de MnS care se datorează posibilității crescânde a incluziunilor de CaO-Al₂O₃ de a dizolva cantități mari de sulf evitându-se astfel formarea MnS, izolate în cursul solidificării.

Eliminarea din structură a incluziunilor liniare de MnS și a aglomerărilor de Al₂O₃ deformabile conduce la ameliorarea izotropiei oțelului și a caracteristicilor mecanice în sens transversal.

2.3. Dezoxidarea și decarburarea în vid a oțelului

2.3.1. Termodinamica reacției de dezoxidare în vid

Sub acțiunea vidului are loc reacția, numită și de **autodezoxidare cu carbon**:



a cărei constantă de echilibru este:

$$K_C = \frac{p_{CO}}{a_{[C]} \cdot a_{[O]}} \cong \frac{p_{CO}}{f_C [\%C] f_O [\%O]} \cong K'_C \quad (2.28)$$

în care: p_{CO} este presiunea parțială a CO în fază gazoasă;

$a_{[C]}, a_{[O]}$ - activitățile oxigenului și carbonului, dizolvate în oțel;

f_C, f_O - coeficienții de activitate henryeni ai oxigenului și carbonului dizolvați

în oțel.

Considerând că $p_{CO} \approx p_t$ (unde p_t reprezintă presiunea totală din sistem) și $f_c \cdot f_o \cong ct.$ la o temperatură dată atunci :

$$[O] = \frac{p_{CO}}{K_C [\%C]} \quad (2.29)$$

La tratarea oțelului în vid p_{CO} se micșorează permanent, datorită îndepărtării CO din sistem, ceea ce determină ca echilibrul reacției să se deplaseze puternic spre dreapta, cu obținerea unor conținuturi foarte scăzute de carbon și oxigen în oțelul lichid

Între conținuturile de [C] și [O] dizolvate în oțel există o corelație strânsă, procesul de dezoxidare fiind simultan și un proces de decarburare a oțelului în vid. Din această cauză, pe măsura consumării carbonului ca urmare a reacției de autodezoxidare, viteza de dezoxidare în vid scade considerabil, devenind practic nulă la conținuturi de carbon de circa 0,005 – 0,010 % chiar și pentru cele mai reduse valori ale presiunii obținute în instalațiile de tratare în vid [9].

Fără producerea reacției (2.27), dezoxidarea în vid nu ar fi de conceput, simpla absorbție a oxigenului dizolvat în baia metalică prin tratare în vid fiind complet exclusă.

Din practica industrială se constată că, la presiuni scăzute, carbonul devine un dezoxidant foarte puternic, mai eficient decât manganul, siliciul și chiar decât aluminiul [9].

Faptul că la presiuni scăzute carbonul devine un dezoxidant puternic, determină ca dezoxidarea în vid, în practica elaborării oțelului, să capete o importanță deosebită, permițând reducerea apreciabilă a consumului de feroaliaje, a pierderilor de elemente prin ardere și volatilizare, simultan cu scurtarea duratei șarjei, și nu în ultimul rând reducerea conținutului de incluziuni din baia metalică.

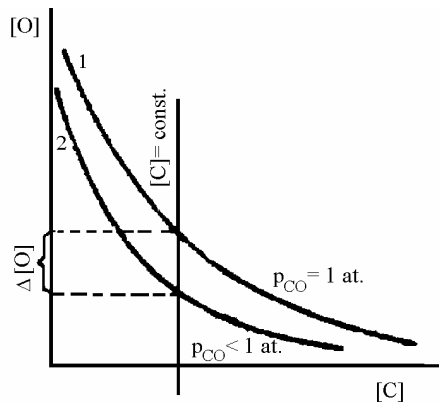


Fig. 2.6. Deplasarea izotermei [C]-[O] în funcție de presiune, [4]

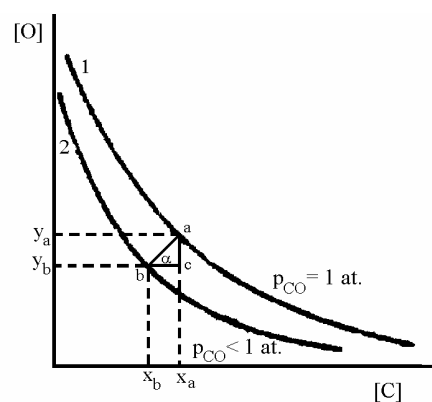


Fig. 2.7. Construcția grafică pentru determinarea conținutului de carbon al băii metalice la dezoxidarea în vid, [10]

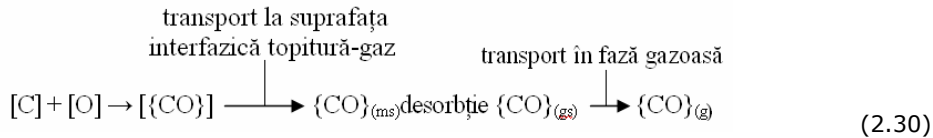
Datorită caracterului foarte dinamic al reacției de autodezoxidare, în practică este dificil să se stabilească exact măsura în care scad conținuturile de carbon și de oxigen, în urma dezoxidării în vid. Se obișnuiește în acest sens, să se aprecieze scăderea conținutului de oxigen considerând conținutul de carbon constant (fig. 2.6),

cea ce nu este corect din punct de vedere teoretic și nici nu corespunde cu realitatea. O încercare de evaluare mai exactă a reducerii conținuturilor de carbon în oțel, în urma reacției de autodezoxidare cu carbon, a fost realizată în lucrarea [10]. În acest scop s-a folosit construcția grafică din figura 2.7.

Pentru a se obține date cât mai reale asupra conținuturilor de carbon și de oxigen se impune însă stabilirea corectă a produsului $m = [\%C] \cdot [\%O]$ înainte de tratarea în vid și a diversilor factori de influență [4].

2.3.2. Mecanismul și cinetica dezoxidării în vid

Reacția de autodezoxidare (2.27) poate fi o reacție omogenă sau eterogenă. În primul caz, formarea bulelor de CO se poate explica pe baza fluctuațiilor heterofazice în baia de oțel, respectiv a suprasaturației locale de oxigen. Pentru reacția omogenă, procesul de dezoxidare se poate reprezenta prin următoarea schemă [11]:



unde: $\{CO\}_{(ms)}$, $\{CO\}_{(gs)}$, $\{CO\}_{(g)}$ sau $\{CO\}$ sunt conținuturile de CO la suprafețele interfazice baie metalică-gaz (ms), în stratul de contact (suprafața topiturii, gs) și în faza gazoasă (g).

Viteza reacției în sistem omogen (baie metalică) este dată de expresia:

$$\frac{d[O]}{dt} = k[C] \cdot [O] - K_b[CO] \quad (2.31)$$

în care K_b este constanta de echilibru, având în vedere concentrațiile în baia metalică, rezultată din expresia

$$K_b = \frac{[C]_e \cdot [O]_e}{[CO]_e} \quad (2.32)$$

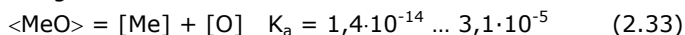
în care $[C]_e$, $[O]_e$, $[CO]_e$ sunt concentrații de echilibru în baia metalică.

Reacția în sistem eterogen are loc în ipoteza că reactanții, respectiv carbonul și oxigenul difuzează în baia metalică spre zona de contact baie metalică-fază gazoasă, unde are loc reacția chimică și desorbția CO. Conform acestei ipoteze, viteza de dezoxidare este controlată de procesul de formare a CO la suprafața interfazăcă baie metalică-gaz, sub formă de bule și este proporțională cu aria suprafeței totale a bulelor.

2.3.3. Influența exercitată de materialele refractare asupra dezoxidării în vid

Materialele refractare oxidice reacționează cu topiturile feroase și în cazul în care conținutul $[O]$ este suficient de scăzut are loc procesul de reoxidare din refractare. Pe măsură ce $[O]$ scade ca urmare a reacției de dezoxidare în vid, baia

metalică are tendința să preia oxigen din căptușeala refractară, ceea ce îngreunează atingerea echilibrului [C]-[O]. Din materialele uzuale folosite la zidăria refractară se poate prelua oxigen astfel:



unde Me = Al ($K_a = 1,4 \cdot 10^{-14}$); Mg ($K_a = 5 \cdot 10^{-7}$) și Si ($K_a = 3,1 \cdot 10^{-5}$).

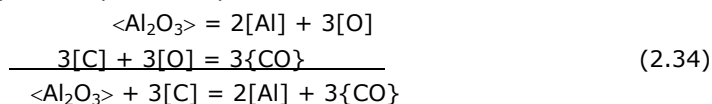
Valorile lui K_a indică un echilibru puternic deplasat spre stânga, în sensul formării oxizilor, dar o dată cu formarea vidului, echilibrul încetinește deplasarea spre stânga putând duce într-o oarecare măsură și la dizolvarea de [O] în baia metalică.

Tehnologic, în cazurile unor topituri puternic reactive este indicată și folosirea unor creuzete superefractare din ZrO_2 , BeO, CaO și ThO_2 , oxizi cu stabilitate termodinamică ridicată.

Dizolvarea oxizilor refractari și alimentarea băii metalice cu oxigen este rezultanta a două procese:

- disocierea oxidului refractar;
- reacția din sistemul [C]-[O].

În cazul Al_2O_3 procesul poate fi reprezentat astfel:

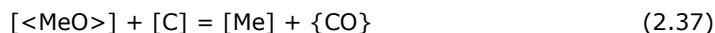
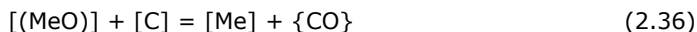


unde $\langle a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \rangle \cong 1$, deci:

$$K_a = \frac{[\text{Al}]^2 \cdot f_{\text{Al}}^2 \cdot p_{\text{CO}}^3}{[\text{C}]^3 \cdot f_{\text{C}}^3} \quad (2.35)$$

2.3.4. Reducerea oxizilor în vid

Ca urmare a acțiunii vidului o serie de oxizi care apar în faza zgură (incluziuni endogene oxidice lichide sau solide) ca produși de dezoxidare sau ca oxizi din materialul refractar (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO) pot fi reduși cu carbonul dizolvat în oțel după reacția generală:



Deoarece unul din produșii de reacție este gazos, care datorită procesului de vidare este îndepărtat intens din sistem, echilibrul reacției este puternic deplasat spre dreapta, adică în sensul reducerii oxizilor, ceea ce determină o creștere a gradului de puritate.

Astfel, la temperatura de 1600 °C oxidul Al_2O_3 poate fi redus cu carbonul numai la presiunea de $3,3 \cdot 10^{-3}$ atm, condiții mai bune existând din punct de vedere termodinamic pentru reducerea MnO și SiO_2 .

2.4. Desulfurarea cu zguri reducătoare

Pe lângă efectul de dezoxidare, zgurile sintetice, datorită bazicității și fluidității ridicate, capacității mari de dispersare și de creștere a suprafeței de

contact, asigură și condiții deosebit de favorabile pentru desulfurarea și în anumite condiții defosforarea avansată a oțelului. În cazul tratării cu zguri de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, s-a obținut rapoarte de repartiție $L_S = (S)/[S] = 100 \dots 200$ [11].

2.4.1. Desulfurarea în condiții reducătoare în agregatul de elaborare

Unul din avantajele cuptorului electric (și nu cel mai puțin important) este legat de posibilitatea de a se desulfura și sub zgură reducătoare (simultan cu dezoxidarea), când se cumulează efectul favorabil al regimului zgurii cu cel al adăugării unor dezoxidanți în baia metalică care, influențează puternic conținutul de oxigen al băii metalice $[O]$ (conform relației $[S] = 4,4[O]$), scăzându-l la valori care fac posibilă scăderea pronunțată a sulfului din baia metalică. În perioada dezoxidării, baia metalică nu mai primește oxigen de la zgura reducătoare și dacă se lucrează la temperaturi înalte, conținut de $\Sigma (\text{FeO})$ în zgură și bazicitate adecvate, raportul de desulfurare capătă valori foarte ridicate în limitele de variație de la 20 până la 100 (fig.2.8), valoarea medie de 50 fiind cel mai adesea luată ca referință.

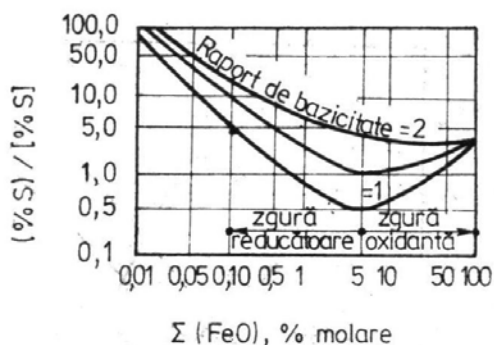
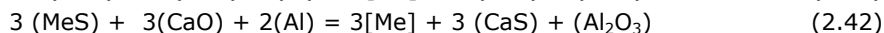
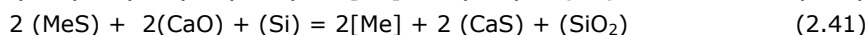
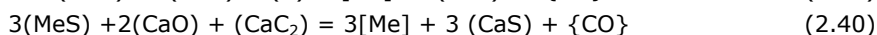
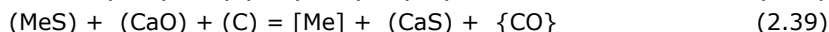
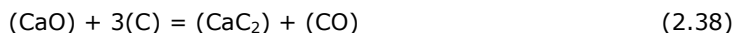


Fig. 2.8. Variația raportului de repartiție a sulfului $\frac{(S)}{[S]}$ în funcție de $\Sigma (\text{FeO})$ în zguri reducătoare, [6]

În zgurile reducătoare mecanismul desulfurării cuprinde blocarea sulfului în zgură sub formă de sulfura de calciu, concomitent cu scăderea conținutului de oxid de fier $\Sigma (\text{FeO})$ și în bună parte a oxidului de mangan (MnO) existent sau provenit din reacțiile cu (CaO) liber este redus cu ajutorul reducătorilor introduși pe zgură (C , Al , Si) sau formați în aceasta (CaC_2).

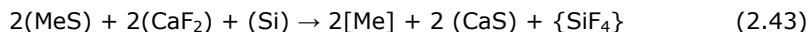
Desulfurarea cu zguri reducătoare decurge după reacțiile:



care determină în cazul folosirii siliciului sau aluminiului formarea unor oxizi ai reducătorului stabili în zgură (SiO_2 , Al_2O_3) pe care o influențează diferit, favorabil în sensul scăderii $\Sigma (\text{FeO})$ dar și nefavorabil prin legarea unor cantități de (CaO) și a scăderii raportului $(\text{CaO})/(\text{FeO})$. În cazul folosirii carbonului (din cocsul adăugat pe zgură) sau a participării CaC_2 (formată în zgură sau adăugată ca atare pe zgură) se

formează {CO} care părăsește sistemul baie metalică - zgură, reacțiile neputând atinge starea de echilibru și cu atât mai puțin nu își pot inversa sensul pe de o parte, iar pe de altă parte nu se consumă din oxidul de calciu, ceea ce explică faptul că zgurile carbidice au putere de desulfurare mai mare în comparație cu zgurile albe.

Referitor la zgurile reducătoare, ele pot primi sulf până la saturare, procesul este cu atât mai intensiv cu cât zgura conține mai mult reducător, este mai activă în timp în schimbul cu baia metalică și temperatura este mai înaltă. Pentru o desulfurare mai avansată poate fi utilizată tehnologia de lucru cu cocs pe zgură ca reducător, dar intervin și în acest caz restricții legate de conținutul de carbon al mărcii de oțel. Dacă se elaborează oțel cu conținut mic de carbon, obligatoriu se iau în considerare tehnologiile cu folosirea siliciului sau aluminiului pe zgură ca reducător, situație în care se acorde atenția cuvenită menținerii fluidității, pentru a se activa reacțiile de desulfurare după reacția rezultantă care implică folosirea fluorurii de calciu:



unde [Me] poate să fie Fe sau Mn, iar produsul de reacție SiF_4 este gazos.

Sintetizând pentru zgurile reducătoare, avantajele tehnologice care fac din cuptorul electric cu arc cu cătușeală bazică agregatul care îndeplinește cel mai bine condițiile pentru desulfurare avansată, acestea ar fi: regim de temperaturi înalte (prin folosirea oxigenului la afinare/utilizarea transformatoarelor puternice), regim adecvat al zgurii (puternic bazică, la limita de saturație cu var deci un posibil conținut ridicat de (CaO) liber), fluidă, cu conținut mic și foarte mic de (FeO) și (MnO), cu activitate mare pentru oxidul de calciu (a_{CaO}) și activitate mică pentru oxidul de fier (a_{FeO}), cu suprafață mare de contact cu baia metalică (datorită efectului natural creat de particularitățile transiterii de căldură de la arcul electric și posibilităților de a acționa cu agitare electromagnetică a băii metalice). Cumulând efectele favorabile ale acestor factori, se poate afirma că zgurile reducătoare bazice și fluide, pot dizolva sulf obișnuit (3,5% CaS) până în apropierea limitei de saturație (valori de echilibru în domeniul 4 - 5% CaS) dacă se lucrează cu cantități adecvate de zgură.

Folosind un regim al zgurii convenabil la care să se utilizeze o zgură albă (formată în funcție de oțel, după una din tehnologiile adecvate, se poate conta pe realizarea unor conținuturi de sulf în oțel sub 0,025% (chiar 0,020%). Dacă se folosește rațional o anumită perioadă de la începutul dezoxidării, bineînțeles dacă marca de oțel permite aceasta (cunoscându-se efectul de carburare al zgurii carbidice asupra băii metalice), zgură carbidică (care poate asigura conținuturi de sub 0,010% sulf chiar în oțeluri cu conținut mic de mangan) atunci se capătă un plus de siguranță în realizarea conținuturilor mici de sulf. Se poate apropia desulfurarea de starea de echilibru sub zguri albe (cele carbidice se exclud datorită viscozității lor mari și proprietăților superficiale neadecvate) dacă se forțează emulsionarea zgurii în oțel la evacuarea în oala de turnare, dar scăderea spectaculoasă a sulfului din oțel (sub 0,005% în timp foarte scurt) este contracarată de pericolul de loc neglijabil al impurificării oțelului cu zgură.

2.4.2. Desulfurarea oțelului cu zguri sintetice

2.4.2.1. Considerații generale ale tratamentului cu zguri sintetice

Oțelul elaborat în cuptoare obișnuite, fără măsuri tehnologice speciale pentru îmbunătățirea calității, conține deseori cantități excesive de impurități, în

special incluziuni nemetalice de oxizi și sulfuri. Odată cu creșterea conținutului de astfel de incluziuni, se mărește neomogenitatea și se înrăutățesc caracteristicile mecanice și tehnologice ale oțelului.

În concluzie, posibilitatea îmbunătățirii purității oțelului prin tratare cu ajutorul zgurilor sintetice are la bază:

- realizarea, în timpul amestecării oțelului cu zgura, a unei suprafețe de contact, de interacțiune între baia metalică și zgură de sute de ori mai mare decât în cuptorul electric cu arc;
- proprietățile fizico-chimice ale zgurilor, adecvate reducerii concomitente a conținutului de oxigen și de sulf din oțel și implicit a incluziunilor nemetalice de această natură.

Prin folosirea acestei metode, de regulă, desulfurarea și dezoxidarea oțelului se transferă din agregatul de elaborare în oala de turnare [6, 11], în acest mod crescând și productivitatea acestor agregate.

2.4.2.2 Interacțiunea dintre oțel și zgură la tratarea acestuia cu zguri sintetice. Factori de influență

Procesele fizico-chimice ce se desfășoară în timpul tratării oțelului cu zguri sintetice, au loc la interfața zgură-baie metalică sunt influențate în principal de gradul de emulsionare al zgurii sintetice cu oțelul, care depinde de [6, 11],:

- caracteristicile zgurii sintetice (tensiune superficială, tensiune interfacială oțel-zgură, viscozitate etc.);
- parametrii hidrodinamici ai procesului.

Viteza de difuziune în zgură crește cu mărirea temperaturii și cu scăderea vâscozității η , de unde rezultă importanța deosebită pe care o are vâscozitatea zgurii sintetice, respectiv fluiditatea acesteia $\varphi = 1/\eta$ în procesul de tratare a oțelului cu zgură lichidă [6, 11].

De asemenea cu cât suprafața de contact dintre zgura sintetică și baia metalică este mai mare, cu atât se desăvârșește mai repede realizarea trecerii în zgură a elementelor considerate, acesta fiind alături de vâscozitatea zgurii un alt element determinant în tratarea oțelului cu zguri sintetice.

În cadrul unor lucrări de cercetare [12, 13, 14, 15, 16] s-au studiat proprietățile zgurilor sintetice, influența compoziției chimice a acestora, precum și a oțelului asupra distribuției sulfurului și oxigenului, proceselor de formare și de eliminare a incluziunilor nemetalice în condițiile rafinării oțelului cu zguri sintetice, hidrodinamica procesului de emulsionare a zgurii cu oțelul etc.

În continuare vor fi prezentate principalele aspecte prin care factorii prezentați acționează și pot fi dirijați pentru obținerea eficacității dorite în prelucrarea oțelului cu zguri sintetice.

a) Caracteristici superficiale

Suprafața picăturilor de zgură este caracterizată în primul rând prin starea de tensiuni, prin valoarea tensiunii superficiale, particulele din stratul exterior posedând o energie potențială egală cu lucrul mecanic consumat pentru deplasarea lor din interiorul picăturii la suprafață. Modificarea suprafeței presupune schimbarea valorică a energiei superficiale. Gradul de umectare caracterizează comportarea topiturilor în contact cu corpuri solide sau lichide, fiind determinat de mărirea forțelor moleculare, respectiv de adeziune și coeziune. Dacă domină adeziunea, gradul de umectare este ridicat. Mărirea unghiului de contact (de umectare) între cele două medii exprimă valoarea gradului de umectare.

Pentru desfacerea în particule fine a masei de zgură sintetică și pentru mărirea suprafeței acestora trebuie ca lucrul de coeziune, dat de relația 2.44 să fie cât mai mic:

$$L_{c.zgura} = 2\sigma_z \quad (2.44)$$

unde: $L_{c.zgura}$ – lucrul de coeziune al zgurii;
 σ_z – tensiunea superficială a zgurii.

Cu cât tensiunea superficială a zgurii este mai mică, cu atât este mai ușoară formarea noii suprafețe și cu atât sunt mai mici particulele de zgură rezultate.

La amestecarea zgurii cu metalul condiția de fărâmițare a acesteia se schimbă. Suprafața de contact a metalului cu zgura este determinată în acest caz implicit de lucrul de adeziune:

$$L_{ad} = \sigma_o + \sigma_z + \sigma_{o-z} \quad (2.45)$$

unde: L_{ad} – lucrul de adeziune între metal și zgură;
 σ_o – tensiunea superficială a oțelului;
 σ_{o-z} – tensiunea interfacială oțel-zgură.

Dacă prin micșorarea tensiunii interfazice lucrul de adeziune crește, atunci emulsionarea zgurii în metal se intensifică și suprafața de contract a celor două faze crește.

Tensiunea interfacială mică zgură-incluziune (lucrul de adeziune fiind mare) determină efectul dezoxidant și desulfurant al zgurii sintetice. Concomitent, adeziunea incluziunilor la particulele de zgură determină o micșorare a lucrului de adeziune la limita oțel-zgură și ca urmare favorizează decantarea zgurii din oțel.

Condițiile favorabile pentru rafinarea oțelului constau într-un lucru de coeziune a oțelului mai mare decât al zgurii.

De asemenea, lucrul de adeziune metal-zgură trebuie să fie mai mic decât lucrul de coeziune a zgurii:

$$L_{c.otel} > L_{c.zgura} > L_{ad} \quad (2.46)$$

Dacă lucrul de adeziune oțel-zgură ar fi mai mare decât lucrul de coeziune al zgurii, aceasta ar umecta complet oțelul, care s-ar impurifica cu incluziuni de zgură.

În general, atât oțelul cât și zgura trebuie să aibă tensiuni superficiale mari pentru a se putea separa în timp util.

Tensiunea interfacială σ_{o-z} este funcție de tipul legăturilor oxigenului în zgură, deci de structura acesteia și prin aceasta de tensiunea superficială a zgurii (σ_z). După datele lui S.I.Popeli, în cazul zgurelor din sistemul CaO-Al₂O₃, pentru temperaturi de 1550-1580°C, σ_{o-z} are valori cuprinse între 1090-1290 mJ/m² [11].

După datele lui O. S. Bobkova [17], valorile pentru σ_{o-z} în cazul câtorva oțeluri aliate de construcții și zguri din sistemul CaO-Al₂O₃, cu diferite adaosuri de SiO₂ sau MgO sunt cuprinse în intervalul 600 -1300 mJ/m². Din aceste date rezultă că în toate cazurile lucrul de coeziune al zgurii (cuprins între 900-1250 mJ/m²) are valori mai ridicate (cu 50 - 300 mJ/m²) decât lucrul de adeziune al zgurii considerate cu oțelul, ceea ce atestă că emulsia de oțel și zgură formată în timpul tratării nu este stabilă din punct de vedere termodinamic și astfel, în condițiile normale de desfășurare a procesului de rafinare nu există condiții obiective pentru rămânerea de particule de zgură incluse în oțel.

Aderarea la oțel a zgurii se poate explica și ținând seama de coordinarea oxizilor din zgură. Astfel, oxizii CaO și MgO din zgura oxidantă puternic bazică, au coordinarea hexaedrică sau octoedrică, deci legăturile cation-anion sunt relativ slabe, mobilitatea ionilor este mare și separarea necesită un lucru mic (zgura are

adeziune mică față de oțel și forță mare de ascensiune). Silicea are coordinarea tetraedrică, deci legăturile cation-anion în zgura acidă sunt mai puternice, mobilitatea ionilor mai redusă și tensiunea interfazică oțel-zgură are valori mai mici. Cu toate acestea, zgura acidă nu rămâne emulsionată în oțel deoarece crește mai puternic suprafața specifică de contact ΔS (cm) prin coagulare și deci, termodinamic este favorizată coagularea particulelor mici în particule mari și ca urmare procesul decantării acestora din oțel, conform relației:

$$-\Delta G = \sigma_{o-z} \Delta S \quad (2.47)$$

în care: ΔG este energia liberă a procesului de coagulare.

Dintre elementele dizolvate în oțel, acțiune puternic superficial activă are oxigenul, care acționează atât asupra scăderii tensiunii superficiale a oțelului cât și a tensiunii interfazice oțel-zgură. Influență superficial activă aproape asemănătoare cu a oxigenului o prezintă sulful dizolvat în oțel.

Tabelul 2.4. Influența conținutului de sulf asupra tensiunii interfazice și a lucrului de adeziune oțel-zgură, [18]

Temp. [K]	(% S)	σ_z mJ/m	[%S]	σ_{or} mJ/m ²	θ_1	cos θ_1	θ_2	cos θ_2	σ_{o-z} mJ/m ²	A_{ad} mJ/m
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1793	fără S	618	0,008	1725	27°12'	0,8897	13°30'	0,9724	1208	1135
1813		610		1630	11°12'	0,9811	6°30'	0,9935	1043	1197
1833		604		1575	12°	0,9781	7°20'	0,9799	983	1198
1798	0,15	452	0,008	1700	23°48'	0,9147	8°10'	0,9898	1285	867
1848		405		1470	8°	0,9903	3°	0,9986	1020	855
1898		390		1220	4°	0,9976	1°50'	0,9994	850	760
1798	0,50	425	0,008	1700	53°30'	0,5948	13°20'	0,9732	1481	644
1848		400		1470	14°	0,9703	5°10'	0,9960	1074	796
1898		335		1220	9°24'	0,9866	3°30'	0,9981	889	666
1793	fără S	618	0,030	1160	10°6'	0,9846	11°13'	0,9813	553	1224
1813		610		1109	7°30'	0,9914	9°	0,9876	509	1210
1853		602		1065	15°12'	0,9959	6°40'	0,9933	467	1200

Alături de aspectele prezentate trebuie reținut și faptul că, în procesul de prelucrare a oțelului cu zguri sintetice, modificările de compoziție în sistem au implicații asupra fenomenelor superficiale și a interacțiunii oțelului cu zgura. Astfel repartizarea sulfului (element puternic superficial activ) se manifestă prin modificarea tensiunii superficiale și interfazice, prin schimbări importante ale valorii lucrului de adeziune. În figurile 2.9. și 2.10. este prezentată influența sulfului asupra tensiunii superficiale a oțelului cu 0,98 %C și 1,30%Cr și a zgurii sintetice din sistemul CaO-Al₂O₃, iar în tabelul 2.4. sunt redate măsurătorile tensiunii superficiale a oțelului și zgurii, unghiului de contact, precum și valorile calculate ale tensiunii interfazice și lucrului de adeziune [18].

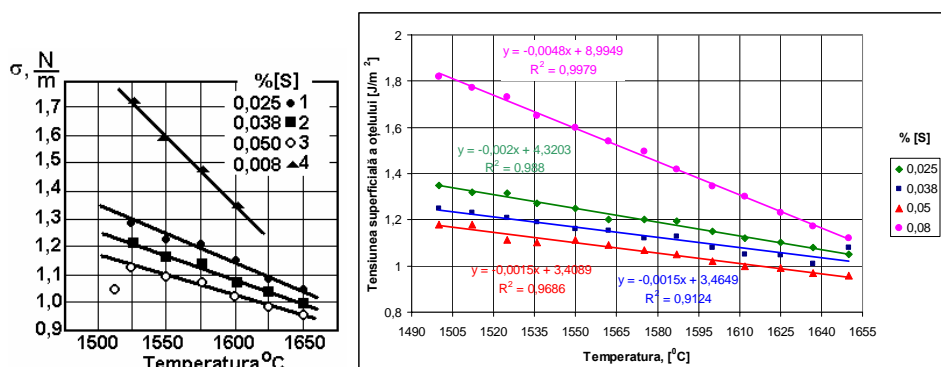


Fig.2.9. Influența conținutului de sulf [S] și a temperaturii asupra tensiunii superficiale a oțelului cu 0,98 %C și 1,30%Cr

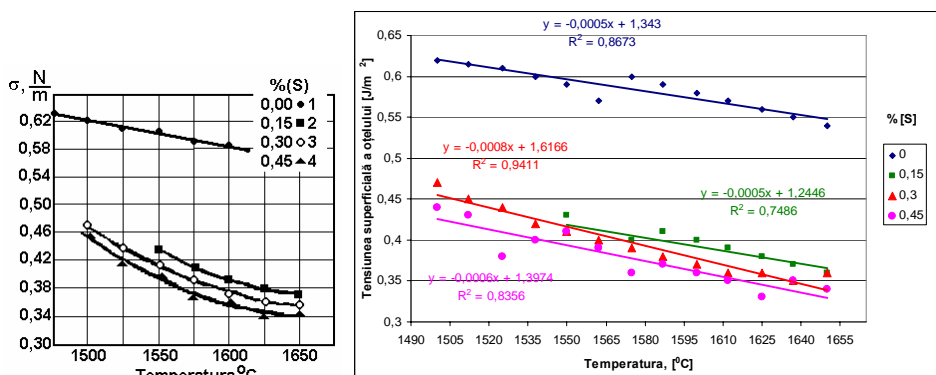


Fig.2.10. Influența conținutului de sulf (S) și a temperaturii asupra tensiunii superficiale a zgurilor din sistemul CaO - Al₂O₃

O comportare similară se poate presupune și în cazul oxigenului, deci a trecerii incluziunilor oxidice din oțel în zgură.

Rezultă că pentru oțel cu conținut ridicat de sulf și o zgură care nu conține sulf este caracteristică o tensiune interfațială mică și un lucru de adeziune mare. Aceste condiții sunt caracteristice momentului inițial al procesării și ele favorizează amestecarea inițială a oțelului cu zgura, cu realizarea unei suprafețe cât mai mari de contact. Prin trecerea sulfului din oțel în zgură, în cursul tratării, tensiunea superficială a oțelului crește, în timp ce tensiunea superficială a zgurii scade, deci, se mărește tensiunea interfațială și scade valoarea lucrului de adeziune, creându-se astfel condiții favorabile separării zgurii din oțel la sfârșitul acestui proces.

b) Viscositatea zgurii sintetice

Alături de fenomenele superficiale, pentru amestecarea oțelului cu zgura, dintre proprietățile fizice, vâscozitatea zgurii este un factor deosebit de important, cu pondere însemnată asupra capacității de emulsionare a zgurii.

Din practică s-a constatat că cele mai adecvate zguri sunt cele din sistemul

CaO-Al₂O₃, a căror vâscozitate la 1480-1500°C este de numai 0,1-0,3 Ns/m² [5]. Creșterea vâscozității zgurii de la 0,15 la 0,45 Ns/m² conduce la micșorarea cu circa 30% a suprafeței de interacțiune oțel-zgură. O astfel de creștere a vâscozității zgurilor calco-aluminoase se observă la scăderea temperaturii lor, de exemplu de la 1600°C la 1470°C. Este deci de mare importanță să se asigure în timpul prelucrării oțelului cu zgura sintetică, regimul optim de temperatură, specific tipului de zgură utilizată, realizării unei fluidități convenabile a acestuia.

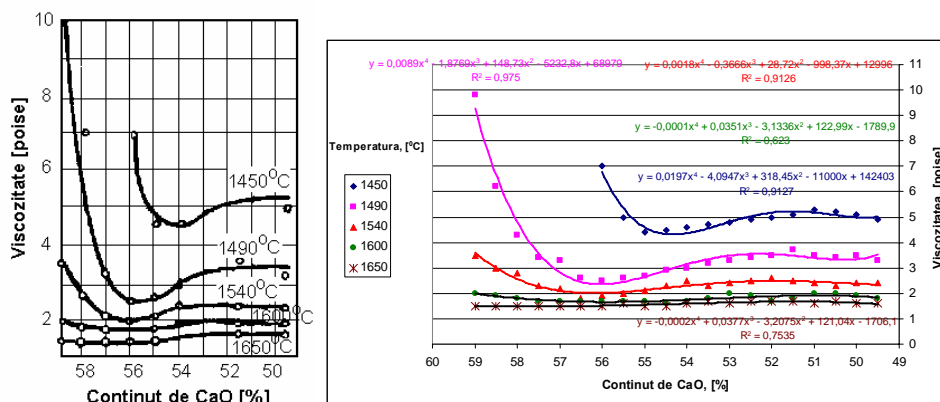


Fig.2.11. Izotermele vâscozității zgurilor din sistemul CaO-Al₂O₃

În figura 2.11. este reprezentată influența pe care o are modificarea proporțiilor dintre componentii de bază (CaO și Al₂O₃) ai zgurii sintetice standard, asupra vâscozității acesteia prin diverse nivele de temperatură [11]. La temperaturile de tratare a oțelului cu zguri sintetice în oală, minimul de vâscozitate revine la zgurile care conțin circa 56% CaO. Având însă în vedere că în condiții industriale pot avea loc frecvente abateri de la această compoziție optimă (cu 1-2%), existând deci pericolul atingerii valorii nedorite de 57% CaO sau chiar mai mult, pentru practica industrială se recomandă un conținut de CaO în zgură de 53-55 %, pentru care abaterile normale de compoziție chimică nu pot provoca creșterea bruste de vâscozitate.

În ceea ce privește ceilalți componenți posibili ai zgurilor sintetice, vâscozitatea acestora crește sensibil cu creșterea conținutului de SiO₂, în timp ce conținuturi până la 8% MgO sunt favorabile. La temperaturi mai înalte de 1500°C prin introducerea în zguri calco-aluminoase a TiO₂ se obține o ușoară scădere a vâscozității [4].

c) Parametrii geometrici ai procesului

În cazul în care tratamentul se face prin turnarea oțelului lichid de la o anumită înălțime peste zgura lichidă parametrii geometrici (înălțimea de cădere a jetului, viteza de evacuare a oțelului) au influență importantă asupra procesului.

Studiul pe modele reci a evidențiat că odată cu creșterea înălțimii de cădere a jetului scad pronunțat raza medie a particulelor de zgură emulsionate în oțel (fig.2.12). Suprafața de contact crește sensibil până la o anumită valoare a înălțimii de cădere (h_c) a jetului după care rămâne practic constantă [11]. Datele acestea au deosebită importanță practică, deoarece în tendința de a se mări eficacitatea

rafinării oțelului, nu trebuie urmărită o creștere exagerată a înălțimii de cădere a jetului, deoarece peste o anumită valoare a lui h_c are loc o asemenea fărâmițare a zgurii, încât particulele mici de zgură rămân în oțel, fiind baza de formare a incluziunilor de zgură. Obșnuit, înălțimea de cădere este 5-7m.

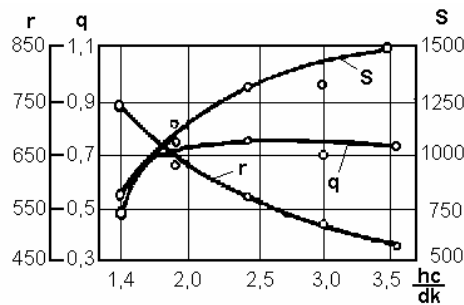


Fig.2.12. Influența înălțimii de cădere a jetului de oțel asupra factorilor ce caracterizează emulsia oțel-zgură, [11]:
 S – suprafața de contact; q – cantitatea emulsionată; r – raza particulei;
 h_c – înălțimea de cădere; dk – diametrul oalei

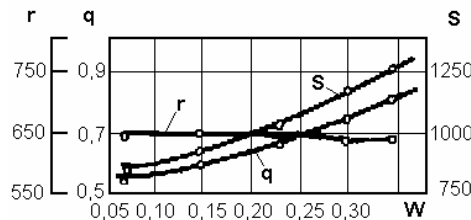


Fig.2.13. Influența vitezei de evacuare a oțelului din cuptor asupra factorilor adimensionali care caracterizează emulsia metal-zgură sintetică, [11]:
 S – suprafața de contact; q – cantitatea emulsionată; r – raza particulei

În figura 2.13 este reprezentată influența vitezei de evacuare din cuptor, din care rezultă că la înălțime constantă de cădere a jetului, prin varierea vitezei de evacuare se poate influența suprafața de contact S și respectiv cantitatea de zgură emulsionată.

În ceea ce privește cantitatea de zgură sintetică, datele din figura 2.13 arată că mărimea acesteia este însoțită de creșterea cantității de zgură emulsionată în oțel și a suprafeței specifice de contact, în condiții în care dimensiunile medii ale particulelor de zgură rămân practic neschimbate. Creșterea cantității de zgură mărește costul procedurii, fiind de regulă folosită numai atunci când celelalte rezerve de mărire a eficacității procedurii au fost epuizate. Obșnuit, cantitatea de zgură sintetică lichidă folosită este de 30...50 kg/t de oțel.

d) Cantitatea specifică de zgură

Influența cantității specifice de zgură (kg zgură/t oțel) asupra gradului de desulfurare se prezintă în figura 2.14, [11].

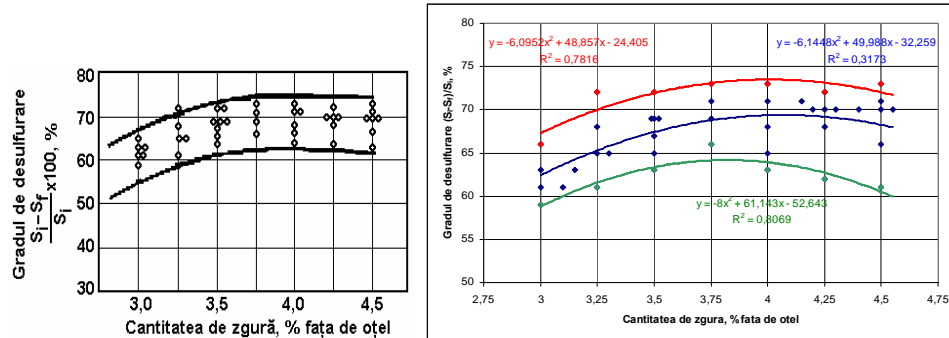


Fig.2.14. Influența cantității de zgură sintetică asupra gradului de desulfurare

e) Compoziția chimică a zgurii sintetice

În literatura de specialitate [2, 4, 12, 13, 19], sunt prezentate ca zguri sintetice utilizate în tratamentul oțelului, zguri din sistemele $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$, $\text{CaO}-\text{TiO}_2$, $\text{CaO}-\text{CaF}_2$, rezultatele cele mai bune obținându-se cu zguri calco-aluminoase a căror diagramă de echilibru este prezentată în figura 2.15.

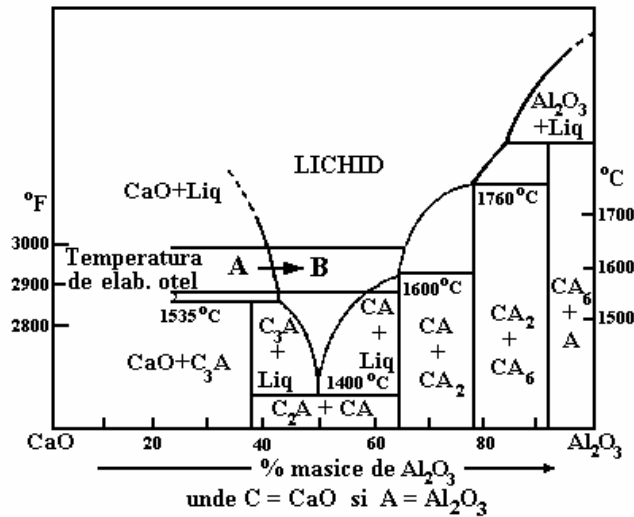


Fig.2.15. Diagrama binară de echilibru $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, [4]

Graficele din figurile 2.16 [11] și 2.17 [18] arată influența pe care o au adaosurile de SiO_2 , MgO și TiO_2 în zgurile sintetice cu raport $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ constant. Se remarcă influența puternică pe care o are conținutul de SiO_2 asupra scăderii coeficientului L_S , precum și faptul că TiO_2 la conținuturi de până la 5% favorizează desulfurarea; aceste conținuturi pot apărea în cazul folosirii la fabricarea în cazul zgurilor sintetice a zgurilor provenite de la producerea aluminotermică a ferotitanului.

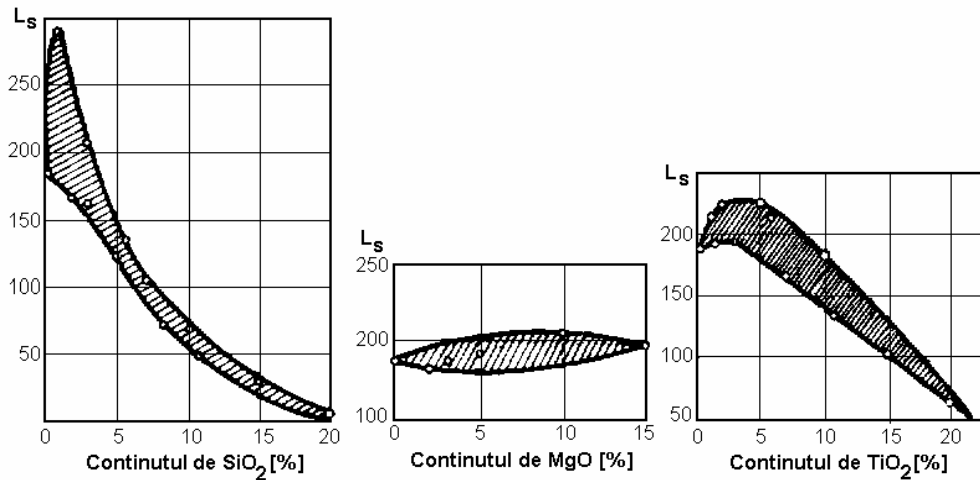


Fig.2.16. Influența conținuturilor de SiO_2 , MgO și TiO_2 din zgura sintetică cu raport constant $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ asupra coeficientului de repartiție a sulfului, [11]

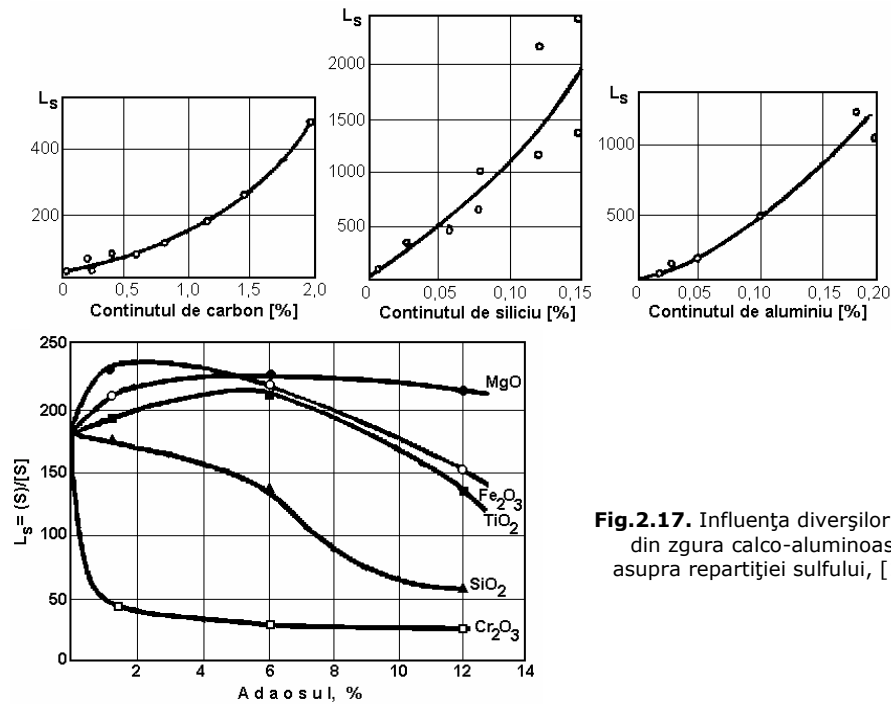


Fig.2.17. Influența diversilor oxizi din zgura calco-aluminoasă asupra repartiției sulfului, [18]

f) Compoziția chimică a oțelului

Influența compoziției chimice a oțelului asupra coeficientului de repartiție a sulfului în cazul tratării acestuia cu zgură sintetică conținând 53% CaO și 47% Al_2O_3 rezultă, pentru valorile $[\text{C}]$, $[\text{Si}]$ și $[\text{Al}]$, din datele înscrise în figura 2.18 [11].

Rafinarea oțelului cu zguri sintetice reprezintă o posibilitate de micșorare a impurificării oțelului cu incluziuni nemetalice, datorită faptului că în anumite condiții, picăturile de zgură emulsionate în oțel pot asimila suspensiile nemetalice, decantându-se odată cu acestea.

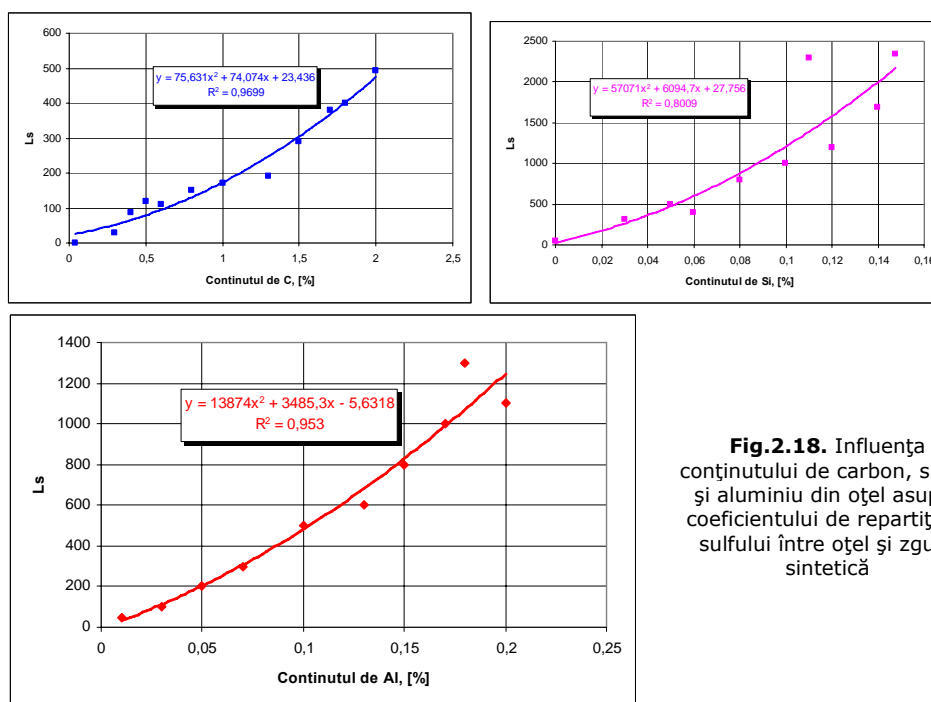


Fig.2.18. Influența conținutului de carbon, siliciu și aluminii din oțel asupra coeficientului de repartiție a sulfului între oțel și zgura sintetică

Tabloul 2.5. Compoziția unor zguri sintetice utilizate la tratarea oțelului, [19]

CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaF ₂ (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	FeO (%)
45 - 55	10 - 45	0 - 25	3 - 5	5 - 10	-	max 1,0
72 - 77	0 - 2	19 - 24	2 - 4	-	0,5 - 1,5	-
75 - 80	12 - 15	0,7 - 1,5	4 - 6	-	-	-
17-20	63 - 68	<4	-	7 - 10	-	-
70	15	0,9	-	2,5	-	0,5
50	42	2	-	1,5	-	1,5
56	44	-	-	-	-	-
53	41	6	-	-	-	-
51,5	39,5	-	-	9	-	-
60	30	10	-	-	-	-
55	40	-	5	-	-	-
53	37	-	10	-	-	-

Tehnologia de dezoxidare a oțelului cu zgură sintetică, trebuie astfel condusă încât suspensiile nemetalice formate să aibă capacitate ridicată de

fuzionare cu particulele de zgură sintetică emulsionate în oțel.

g) Influența tehnologiei de procesare (sau metodei)

Graficele din figura 2.19 scot în evidență, în raport cu tehnologia standard (în figura 2.19 curbele a și b), puritatea în incluziuni nemetalice a oțelului de rulmenți în cazul tratării acestuia cu zguri sintetice, pentru următoarele variante tehnologice:

- oțel dezoxidat avansat prin difuziune (1);
- oțel dezoxidat prin precipitare (2);
- oțel nedeoxidat (3,4).

Datele prezentate în figura 2.19. arată că, de regulă, în toate variantele tehnologice, incluziunile sulfidice, oxidice și de silicați sunt la punctaje inferioare celor obținute în tehnologia standard. Situația este diferită în cazul incluziunilor globulare, al cărui punctaj este mai ridicat în cazul tratării oțelului în stare avansat dezoxidată. Este de remarcat că punctajul în incluziuni globulare este, de obicei, mai mare la oțelul de rulmenți decât la oțelurile de construcții, cu conținut mai scăzut în carbon.

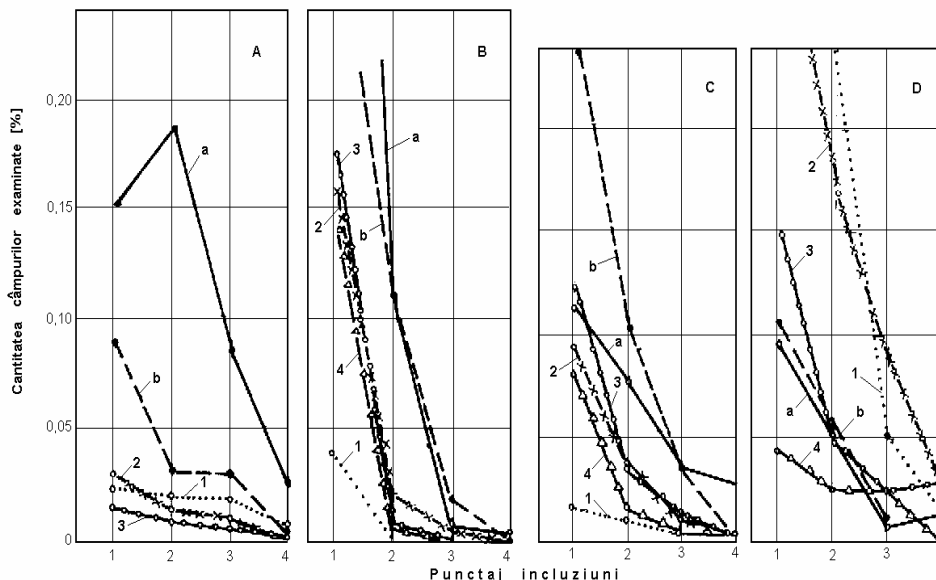


Fig.2.19. Grafice comparative de puritate în incluziuni nemetalice la oțelul de rulmenți: A – silicați; B – sulfuri; C – oxizi; D – incluziuni globulare [11]

În procesul tratării cu zguri sintetice, aptitudine ridicată de adeziune la particulele de zgură în curs de decantare din oțel au suspensiile lichide de silicați de fier și de mangan, în timp ce suspensiile bogate în SiO_2 cu vâscozitate mare și temperatură înaltă de topire (la fel cu incluziunile corindonice și spinelice) sunt mai greu asimilate de către zgură [11].

Combinarea acestor metode cu tratarea simultană sau ulterioară în vid poate asigura valorificarea potențialului de desulfurare a zgurei sintetice cu intensificarea decantării suspensiilor nemetalice prin tratarea în vid.

În tabelul 2.6. sunt prezentate, comparativ, tratarea oțelului lichid cu zgură

sintetică, în oala de turnare, fără și cu încălzire cu arc, față de simpla barbotare cu argon.

Tabelul 2.6. Comparație între procedeele de tratare a oțelurilor cu zguri sintetice în oala de turnare, [11]

Operația	Condiții de lucru	Efecte	Costuri	Observații
Barbotare cu argon	Barbotarea cu argon prin dop poros	$[O]_{total} = 30 - 50$ p.p.m.	Scăzute: - argon - dop poros	Rezultate neconstante
Tratare cu amestecuri pulverulente de zguri sintetice, în oală fără sistem de încălzire cu arc	Suprafața oțelului din oală acoperită cu un strat de zgură sintetică și barbotare cu argon	$[O]_{total} = 20 - 40$ p.p.m. • este posibilă corecția de compoziție chimică	Medii: - argon - dop poros - zgură sintetică	- Îndepărtarea zgurii oxidante - Creștere [H]
Tratare cu amestecuri pulverulente de zguri sintetice, în oală cu sistem de încălzire cu arc	Suprafața oțelului din oală acoperită cu un strat de zgură sintetică și barbotare cu argon cu aport de căldură	$[O]_{total} < 20$ p.p.m. • este posibilă corecția de compoziție chimică • desulfurare avansată	Ridicate: - argon - dop poros - zgură sintetică - energie electrică - electrozi	- Creștere [H]

În concluzie, tratarea cu zguri sintetice are ca efecte principale:

- scăderea conținutului total de oxigen;
- scăderea conținutului de sulf;
- îndepărtarea avansată a incluziunilor nemetalice oxidice și sulfidice [11].

2.4.3. Desulfurarea prin injectarea materialelor pulverulente

Procedeul de rafinare a oțelului lichid prin injectarea materialelor pulverulente permite, în funcție de scopul urmărit, prin utilizarea unor pulberi adecvate fiecărui tip de proces în parte, realizarea unor parametri superiori din punct de vedere calitativ față de alte tehnologii de rafinare în domenii variate ca : desulfurare, dezoxidare, modificarea formei și morfologiei incluziunilor nemetalice, etc. [11].

În tabelul 2.7. sunt prezentate diferite materiale pulverulente sau amestecuri de materiale pulverulente utilizate pentru realizarea proceselor metalurgice urmărite.

Scopul principal al injectării materialelor pulverulente în oțelul lichid îl constituie diminuarea avansată a conținutului de sulf, agenții de desulfurare utilizați fiind compuși pe bază de calciu injectați fie singuri, fie în amestecuri: CaSi, CaC₂ – CaO, CaCN₂ – CaO, CaO – CaF₂, CaO – Al₂O₃, CaF₂, etc.

Reacția de desulfurare sub zguri bazice conținând CaO poate fi scrisă conform ecuației :



a cărei constantă de echilibru este:

$$K'_S = \frac{a(\text{CaS})}{a(\text{CaO})} \cdot \frac{a[\text{O}]}{a[\text{S}]} = \frac{f'(\text{CaS})}{f(\text{CaO})} \cdot \frac{(\text{S})}{[\text{S}]} \cdot a[\text{O}] \quad (2.49)$$

În procesul de desulfurare zgurile sunt caracterizate cu ajutorul mărimii C'_S denumită "capacitate de desulfurare", care depinde de compoziția zgurii (și într-o oarecare măsură de temperatură), fiind exprimată prin relația:

$$C'_S = \frac{K'_S a(\text{CaO}) f'_S}{f(\text{CaS})} = \frac{(\text{S})}{[\text{S}]} \cdot a[\text{O}], \quad (2.50)$$

iar raportul de repartiție al sulfurii între zgură și baia metalică de :

$$L_S = \frac{(\text{S})}{[\text{S}]} = \frac{C'_S}{a[\text{O}]} \quad (2.51)$$

Capacitatea de desulfurare a zgurilor crește cu $a(\text{CaO})$, respectiv $a(\text{O}^{2-})$ și scade cu $a(\text{SiO}_2)$, aceasta din urmă datorită reacției silicei cu (CaO) din zgură

Tabelul 2.7. Materiale pulverulente sau amestecuri de materiale pulverulente utilizate pentru realizarea proceselor metalurgice urmărite

Procesul metalurgic	Material pulverulent
Dezoxidare	CaSi; CaSiBa; CaSiMn
Desulfurare	CaSi; CaO+Al; CaO+Al+CaF ₂ ; CaO; CaC ₂ ; Mg+CaO; CaC ₃
Modificarea sulfurilor	CaSi; SiZr
Defosforare	CaO +CaF ₂ +Fe ₂ O ₃
Eliminarea azotului	FeZr; SiZr
Aliere cu: [Si] [N] [C] [Ni] [Mo]	FeSi75 CaCN ₂ pulbere de grafit oxid de nichel oxid de molibden

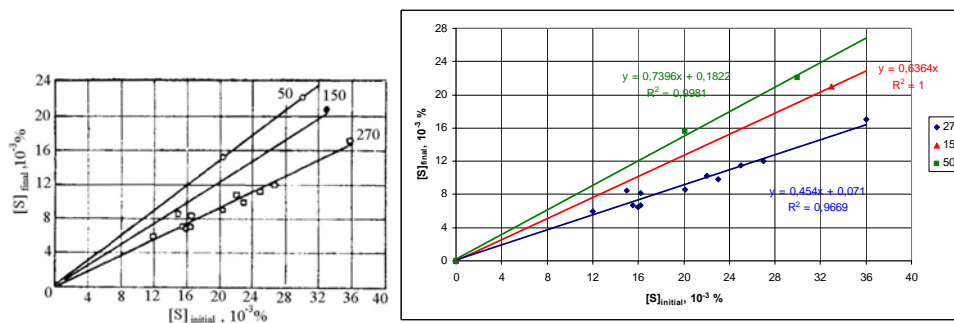


Fig.2.20. Corelația între conținuturile de [S] înainte și după injecție, pentru diferite adâncimi de injecție (50; 150 și 270 cm)

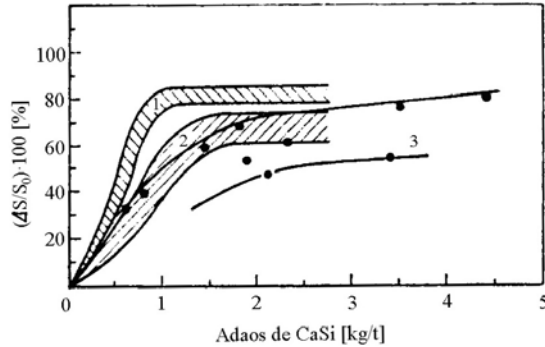


Fig.2.21. Gradul de desulfurare în funcție de adaosul de CaSi, pentru diferite căptușeli refractare ale oalei de turnare:
1-dolomită; 2- șamotă; 3-silica (cu 1000 kg zgură de protecție)

Pentru procesul de injecție condițiile impuse în vederea asigurării unei desulfurări avansate sunt:

- folosirea unor zguri bazice cu valori mari ale $a_{(CaO)}$;
- efectuarea dezoxidării băii metalice, înainte de tratamentul prin injecție, pentru a limita consumul de calciu în reacția de dezoxidare a băii;
- utilizarea de căptușeli refractare bazic în agregatul metalurgic de injecție, pentru a limita la minimum conținutul de (SiO_2) al zgurii.

Prin injecția unui amestec de 80% CaC_2 și 15 % CaF_2 cu granulația 0,3...1 mm și un consum specific de 0,7...1,16 kg, în oale de 120 t și folosind ca gaz purtător argonul s-a constatat că, prin creșterea adâncimii de injecție a pulberii de la suprafața băii, se mărește gradul de desulfurare (fig. 2.20). Gradul de desulfurare este influențat, în mod sensibil, de natura căptușelii refractare a oalei de turnare, rezultatele cele mai bune fiind realizate cu căptușeli de dolomită (fig.2.21).

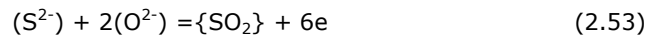
2.5. Desulfurarea pe cale electrochimică

Pe baza faptului că în zgură sulful se află sub formă de anion (S^{2-}) s-a experimentat desulfurarea prin electroliză, cu dirijarea ionilor (S^{2-}) spre anod. Catodul se introduce în topitura metalică, iar anodul în zgură sau ambii electrozi se introduc în zgură.

S-a constatat de unii cercetători [20], că eficiența desulfurării pe cale electrolitică depinde de conținutul de oxigen al topiturii metalice: cu cât el este mai scăzut cu atât desulfurarea este mai avansată, ajungându-se la un grad de desulfurare de 70%. Numai circa 5% din sulful eliminat din metal se depune la anod, restul acumulându-se în jurul catodului, fapt explicat prin deplasarea mai rapidă a cationilor Ca^{2+} spre catod, unde are loc procesul:



La anod are loc procesul:



Când anodul este de grafit mai are loc și reacția:



prin care se micșorează potențialul de oxigen al metalului, ceea ce facilitează desulfurarea.

Eliminarea sulfului din oțel pe cale electrolytică are loc și la retopirea electrică sub zgură (REZ), alimentarea instalației se face fie cu curent continuu, fie alternativ, utilizând zgurii pe bază de CaF_2 ($\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$, $\text{CaF}_2 - \text{NaF}$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ etc.), cu capacitate mare de desulfurare [21].

2.6. Desulfurarea în vid

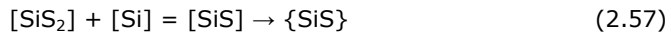
Din numeroase date experimentale, [2] rezultă că în vid desulfurarea este mai accentuată, fapt explicabil, pentru că reacțiile de desulfurare, având loc cu creșterea de volum, sunt favorizate de scăderea presiunii în sistem.

La tratarea în vid potențialul de oxigen în oțel scade și în consecință desulfurarea se îmbunătățește în virtutea relației:

$$[\text{S}] = 4,4 [\text{O}] \quad (2.55)$$

În plus, s-a constatat că în vid sulfurul se elimină și sub forma compușilor volatili CS , CS_2 , SiS_2 și SiS (SiS are cea mai mare presiune de vapori)

Reacțiile de formare a compușilor SiS_2 și SiS :



au loc la suprafața topiturii metalice, unde sulfurul ocupă 75%...100% din stratul de adsorbție, datorită tensoactivității foarte mari pe care o manifestă.

3. PROCEDEE DE TRATARE A OȚELULUI LICHID ÎN AFARA AGREGATULUI DE ELABORARE

Cerințele crescând de oțeluri de înaltă puritate și cu caracteristici fizico-chimice și mecanice deosebite, au favorizat realizarea unei game foarte variate de procedee de prelucrare a oțelului lichid în afara agregatului de elaborare, diversificarea acestora fiind impusă în afară de prescripțiile de calitate ale oțelului, de factori legați de condiții locale ca: procedeul de elaborare, dotarea cu utilaje, economia de energie și materiale (feroaliaje, adaosuri speciale, gaze inerte).

Pentru o tratare sistematică, procedeele de tratare a oțelului lichid în afara agregatului de elaborare pot fi clasificate pornind de la cele mai simple spre cele complexe, astfel [4]:

- A. *Barbotarea cu gaze inerte.*
- B. *Barbotarea cu gaze inerte + adaosuri în oala de turnare.*
- C. *Barbotarea cu gaze inerte + adaosuri în oala de turnare + reîncălzirea oțelului lichid.*
- D. *Tratarea cu zguri sintetice.*
- E. *Dezoxidarea oțelului în instalațiile de turnare continuă.*
- F. *Tratarea sub vid.*
- G. *Tratare sub vid + adaosuri în baia metalică.*
- H. *Tratare sub vid + adaosuri în baia metalică + reîncălzire.*

3.1. Barbotarea oțelului cu gaze inerte

Procesele metalurgice de la elaborarea oțelului, atât prin procedeele clasice cât și prin cele neconvenționale, au la bază interacțiuni fizico-chimice între topiturile metalice și bulele gazoase, formate fie spontan, fie ca urmare a unor gaze, având drept scop tehnologic accelerarea vitezelor de desfășurare a unor procese fizico-chimice (oxidare, degazare, omogenizare chimică și termică etc.).

Injectarea în oțelul lichid a gazelor inerte, sau cu solubilitate limitată (azotul), determină importante efecte metalurgice ca urmare a intensificării fenomenelor de transfer de masă și de energie, și anume: omogenizarea compoziției chimice și a temperaturii, degazarea, desulfurare, dezoxidare și îndepărtarea incluziunilor nemetalice.

Obținerea efectelor menționate mai sus, este determinată de modul în care se efectuează practic injectarea, și mai ales de corelarea factorilor procesului (debit, durată, presiune) cu principalul scop urmărit.

Procesul de barbotare a oțelului lichid în oala de turnare se realizează în două variante tehnologice, figura 3.1:

- insuflarea gazului inert cu ajutorul unei lănci (căptușite cu tuburi refractare și la extremitate cu dop poros) introduse în oțelul lichid până în apropierea fundului oalei, fig.3.1.a;
- insuflarea gazului în oțelul lichid pe la fundul oalei de turnare, prin intermediul unui dop poros (căramidă poroasă), fig.3.1, b.

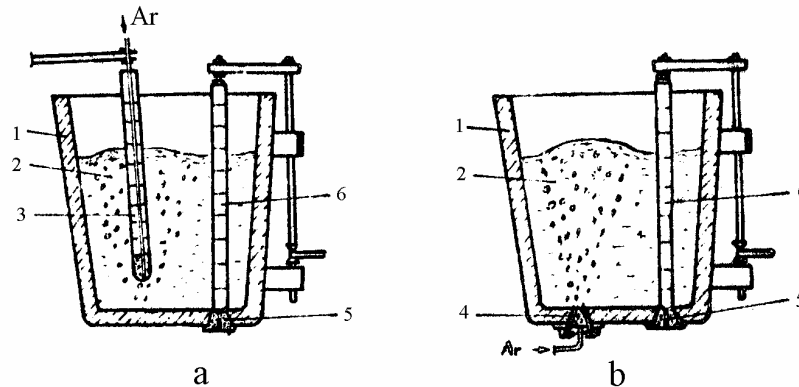


Fig.3.1. Sisteme de injectare a gazelor inerte în oțelul lichidă [9]:
 a – prin bară (lance) cu dop; b – prin dop poros plasat la fundul oalei de turnare;
 1- oala de turnare; 2 – oțel lichid; 3 – bară (lance) cu dop poros; 4 – dop poros plasat la fundul oalei de turnare; 5 – orificiu de turnare; 6 – bară port-dop pentru închiderea orificiului de turnare.

Prin barbotarea cu gaze inerte se mărește considerabil viteza de decantare a incluziunilor nemetalice, datorită creării unor condiții termodinamice favorabile la limita de separație bulă de gaz - particulă nemetalică, cu apariția unor fenomene de adsorbție gaz - suspensie.

Efectul barbotării cu gaze inerte este foarte accentuat în cazul incluziunilor nemetalice, care prezintă valori ridicate ale unghiului de umectare și ale tensiunii interfațice, acestea decantând avansat din baie (de exemplu alumina).

De asemenea tot ca urmare a barbotării cu gaze inerte are loc procesul de omogenizare chimică și termică, determinant pentru dezoxidare și desulfurarea oțelului în oala de turnare, în decantarea produșilor de dezoxidare și în menținerea unei temperaturi optime la turnarea în mod deosebit la cea continuă.

3.2. Barbotarea oțelului cu gaze inerte simultan cu efectuarea de adaosuri în oala de turnare

3.2.1. Caracteristici tehnologice generale

Pentru menținerea temperaturii oțelului lichid în oala de turnare, în special în cazul folosirii unor cantități mari de dezoxidanți și de adaosuri speciale, în practica uzinală se aplică diverse procedee de limitare a răcirii oțelului lichid, și anume:

- **O primă posibilitate** este aceea a folosirii brichetelor exo-terme de feroaliaje, presate din amestecuri prăfoase, conținând pe lângă feroaliajul necesar (FeMn, FeCr ș.a.), aluminiu, ferosiliciu și un oxidant (salpetru, piroluzită, ș.a.), acestea acoperind necesarul de căldură, pentru topirea feroaliajului, și o decantare avansată a produsele de reacție (silicați și aluminați ai metalelor alcaline).

- **A doua posibilitate** de a împiedica răcirea oțelului la dezoxidare în oala de turnare este dată de folosirea feroaliajelor topite în cuptoare mici, de regulă cu inducție, montate pe platforma agregatelor de elaborare mai rar întâlnită

introducerea în practică a instalațiilor L.F.

- **A treia posibilitate** se poate aplica numai în la oțelurilor aliate cu siliciu și titan, alături de alte elemente ca nichelul, cromul ș.a., în aceste cazuri se pot folosi aliaje complexe ca silicocromul, titanocromul etc, știind că la dizolvarea acestora se degajă importante cantități de căldură.

Pentru o dezoxidare avansată se impune un control riguros al temperaturii oțelului lichid, prin folosirea termocuplelor de imersie, și determinarea $a_{[O]}$ în oțelul lichid prin cu ajutorul pilelor electrochimice (sonde oxytip).

Pe plan mondial, în majoritatea oțelărilor pentru obținerea unor oțeluri de înalta puritate, cu caracteristici fizico-mecanice deosebite, tehnologiile de barbotare cu gaze inerte și tratamentul sub vid al oțelului lichid, sunt combinate cu tratarea băii metalice cu dezoxidanți de mare eficacitate și cu adaosuri speciale, obținându-se astfel efecte sporite în privința dezoxidării, degazării, desulfurării și defosforării suplimentare a oțelului, precum și a reglării compoziției finale a oțelului [4] (reglarea conținuturilor de C, Si, Mn, Al, ș.a.). Totodată, în oala de turnare se efectuează și adaosul unor elemente de aliere (numite și dezoxidanți speciali - Ti, Nb, Ta, B, Ca, Al, Zr, Mg, pământuri rare - P.R.) cu afinitate mare față de oxigen [4]. Deosebit de eficace în scopul obținerii unor conținuturi foarte scăzute de [O], dar și a altor efecte importante ca desulfurarea, degazarea, legarea azotului și mărirea fluidității oțelului, este utilizarea dezoxidanților din grupa pământurilor rare (lantanide), în special ceriul și lantanul (de dorit feroaliaj complex de tipul Fe - Si - P.R. sau mișmetal cu compoziția chimică prezentată în tabelul 3.1.), [11].

Tabelul 3.1. Compoziții de aliaje cu pământuri rare

Tipul aliajului	Compoziția chimică							Cost relativ
	Ce	La	Nd	Pr	Total P.R.	Si	Fe	
Fe-Si-P.R.	15-20	10-11	3 - 5	1 - 2	30 - 35	30 - 35	30 - 35	100
Mișmetal	40 - 50	20-30	15 - 25	5 - 10	90 - 100	1,5	5	200

În practica industrială se aplică, în prezent, un număr mare de tehnici de **barbotare** și de **folosire a adaosurilor** în oala de turnare, schematizate în fig.3.2, după cum urmează:

- **varianta 1 - procedeul clasic** - de efectuare a adaosurilor în baia metalică, simultan cu barbotarea cu gaz inert prin lance;
- **varianta 2** - folosirea unui tub de alimentare din ceramică refractară, pentru introducerea adaosurilor în curent de gaz, barbotarea cu gaz inert efectuându-se printr-o placă poroasă la fundul oalei ;
- **varianta 3** - introducerea în baia metalică a aluminiului în blocuri sau a aliajului Al-Ca cu ajutorul unei mașini de pușcare cu acționare pneumatică, combinată cu barbotarea cu gaze inerte prin lance;
- **varianta 4 - procedeul AC** - de alimentare continuă cu sârmă de Al sau de aliaj Al-Ca, combinat cu barbotarea cu gaze inerte prin placa poroasă de la fundul oalei;
- **varianta 5 - procedeul TN (Thyssen Niederrhein)** - în care adaosurile se fac prin jetul de gaz inert suflat în baia metalică prin intermediul lăncii. În figura menționată mai sus, sunt indicate efectele acestor tehnici de lucru asupra reglării compoziției chimice a oțelului lichid.

Metoda de adaos		Varianta 1 -procedeu clasic-	Varianta 2	Varianta 3	Varianta 4	Varianta 5 -procedeu TN-
Efect asupra:	C	○	○	○	△	△
	Mn	○	○	△	△	△
	Si	○	○	△	△	△
	Al	x	○	○	○	△
	Ca	x	x	○	○	○
	Ce	x	○	○	○	x
Observații				Utilizabil pentru toate adaosurile	Utilizabil pentru aliaje ductile	Utilizabil pentru adaosurile sub formă de pulberi

Fig.3.2. Tehnici de lucru la barbotarea cu gaze inerte și tratarea oțelului lichid în oală [23]:
○ - efect excelent; △ - efect mediu; x - efect mediocru

3.2.2. Procedee de lucru la barbotarea cu gaze inerte și tratarea oțelului lichid în oală

3.2.2.1. Procedeu ARBED (varianta 1)

Procedeu ARBED prezentat schematic în figura 3.3 permite introducerea elementelor de aliere ușoare, de dimensiuni granulometrice scăzute în băile metalice prin evitarea contactului cu zgura, simultan cu injectarea gazelor.

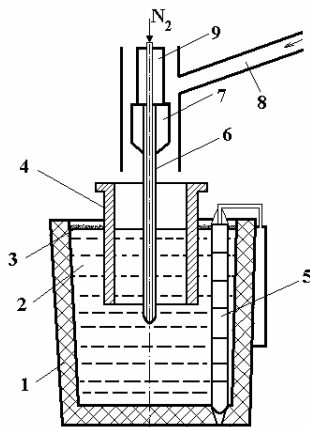


Fig.3.3. Schema procesului ARBED de injectare a gazelor în oțel lichid, [9]:
1 - oala de turnare; 2 - baia metalică;
3 - zgura; 4 - cilindru refractar; 5 - bară port dop; 6 - lance pentru injectare gaze; 7 - dispozitiv de fixare și protecție a lăncii; 8 - jgheab de alimentare a adaosurilor; 9 - contragreutate de fontă

3.2.2.2. Procedul CAS (varianta 2)

Procedul CAS prezentat schematic în figura 3.4 combină, de asemenea, operația de adăugare a elementelor de aliere-dezoxidare cu cea de injectare a gazelor inerte, cu obținerea unor randamente ridicate de asimilare a elementelor de aliere, (chiar și pentru elemente ca aluminiu și carbon), mai ales pentru oțeluri calmate iar conținutul de oxigen scade la 40 ppm față de 50-100 ppm la barbotarea cu argon sub atmosferă ambiantă.

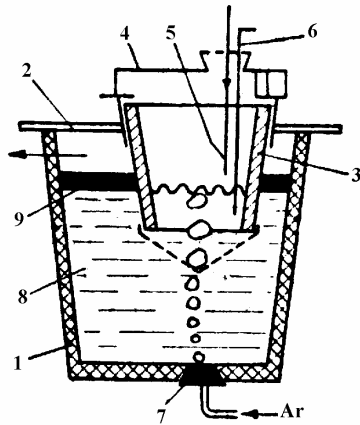


Fig.3.4. Schema procesului CAS de injectare a gazelor în oțelul lichid, [9]:

- 1 - oala de turnare; 2 - capac etanș; 3 - troncon refractar;
- 4 - capac etanș; 5 - adaos de feroaliaje; 6 - prelevare de probe;
- 7 - dop poros pentru injectarea gazelor inerte.

3.2.2.3. Procedul SAB (varianta 2)

Procedul SAB (Sealed Argon Bubbling) prezentat schematic în figura 3.5 a fost testat la oțelăria Sakai din Japonia.

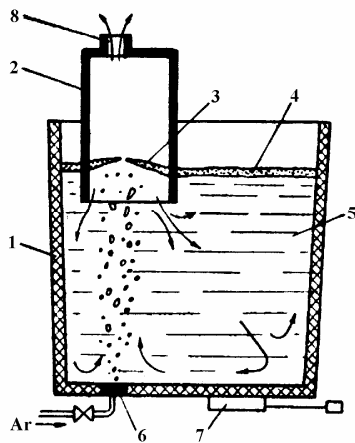


Fig.3.5. Schema procedului SAB de injectare a oțelului lichid cu gaze inerte, [9]:

- 1-oala de turnare; 2- cilindru refractar; 3- zgură sintetică; 4- zgură oxidantă; 5- baie metalică;
- 6- dop poros; 7- închizător cu sertar; 8- evacuare gaze.

3.2.2.4. Procedul CAB (Varianta 2)

Procedul CAB (Copped Argon Bubbling) prezentat schematic în figura 3.6 și testat la oțelăria Kamaishi – Japonia , impune înlocuirea totală a zgurii oxidante din oala de turnare cu zgură sintetică.

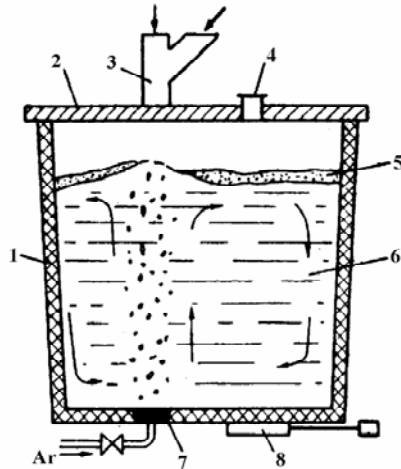


Fig.3.6. Schema procedului CAB de injectare a oțelului lichid cu gaze inerte, [9]:

- 1- oala de turnare; 2- capac etanș;
- 3- jghebul de alimentare cu adaosuri;
- 4- orificiu de prelevare probe; 5- zgură;
- 6- baia metalică; 7- dop poros; 8- închizător cu sertar

3.2.2.5. Procedul SCAT (varianta 3)

Procedul SCAT prezentat schematic în figura 3.7 și dezvoltat de către firma Sumitomo Metals Industries este o tehnologie de dezoxidare prin "împușcare" de proiectile din materiale dezoxidante cu greutate specifică mică (aluminiu, calciu, silicocalciu, etc.) cu ajutorul aerului comprimat, combinată cu injectarea unui gaz inert pe la partea inferioară a oalei de turnare.

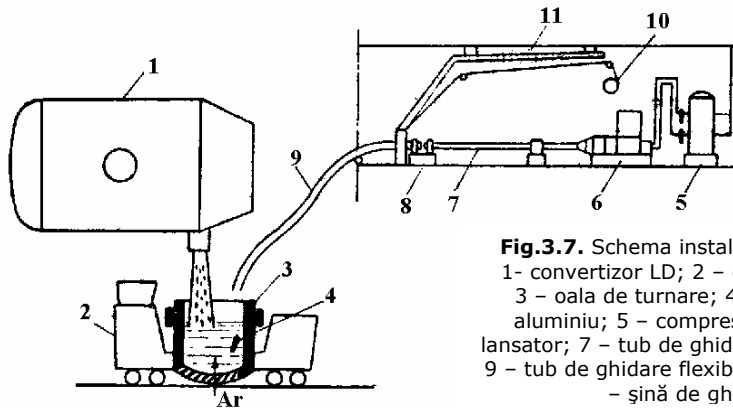


Fig.3.7. Schema instalației SCAT, [9]:

- 1- convertizor LD; 2 - car de transfer;
- 3 - oala de turnare; 4 - proiectil de aluminiu; 5 - compresor de gaz; 6 - lansator; 7 - tub de ghidaj; 8 - ghidaj fix;
- 9 - tub de ghidare flexibil; 10 - trolie; 11 - șină de ghidare

Procedul de dezoxidare în oală, aplicat de firma *Hoesch Huttenwerke AG* [24] de mare eficiență, prezentat în figura 3.8., constă în principiu în alimentarea continuă a băii metalice cu aluminiul sub formă de sârmă, acesta permițând o reglare mai precisă a conținutului de aluminiu și creșterea randamentului de asimilare a aluminiului (Al_{sol} trebuie să fie în limitele 0,030 ... 0,050%).

Caracteristica generală a procesului este aceea că pe întreaga durată a tratamentului metalurgic, baia metalică este amestecată prin injectarea argonului prin dop poros plasat la fundul oalei de turnare.

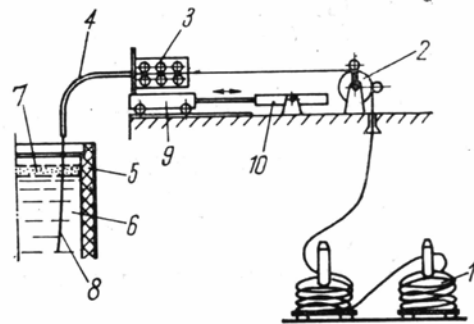


Fig.3.8. Dispozitiv pentru alimentarea continuă a băii metalice din oala de turnare cu sârmă de aluminiu [24]:

1 - colac de sârmă; 2 - role de îndreptare; 3 - role de ghidare; 4 - tub de ghidare; 5 - oală de turnare; 6 - oțel; 7 - zgură; 8 - sârmă de aluminiu; 9 - cărucior; 10 - pompă cu piston.

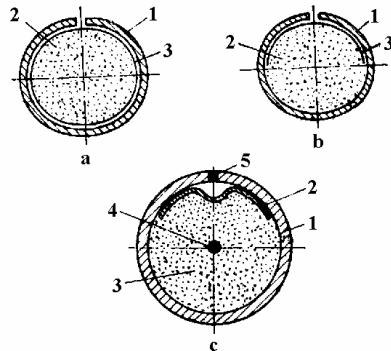


Fig.3.9. Tipuri de fire cu miez utilizate la imersia în baia metalică [24]:

a și b- fire nesudate: 1- strat izolator din material plastic; 2-miez din aliaje de calciu; 3- cămașă din tablă de oțel.
c- fir sudat: 1- strat izolator din material plastic; 2- ecran de protecție; 3-miez din aliaje de calciu; 4-sârmă de oțel; 5-sudură.

3.2.2.6. Procedee de tratare a oțelului lichid prin injecția cu pulberi reactive (varianta 5)

Procedeul de rafinare a oțelului prin injectarea pulberilor reactive, a apărut inițial ca o posibilitate de obținere a unor conținuturi scăzute de sulf și de incluziuni nemetalice. Ca urmare a obținerii unor rezultate foarte bune, procedeul s-a extins și în desfășurarea altor procese metalurgice: defosforare, aliere și în mod deosebit la dezoxidare și controlul formei și morfologiei incluziunilor, etc. Procedeul a fost elaborat de firmele Thyssen-Niederrhein AG din Oberhausen – Germania (procedeul TN - fig.3.10) și Scandinavian Steel Industry-Suedia (Scandinavian Lancers Ladle Injection System - fig.3.11).

În esență, procedeele constau în introducerea în baia metalică a unor materiale pulverulente reactive (compuși pe bază de calciu - CaC_2 , CaSi , CaSiBa , CaSiSr , CaAl), cu ajutorul unui gaz inert purtător (de obicei argon).

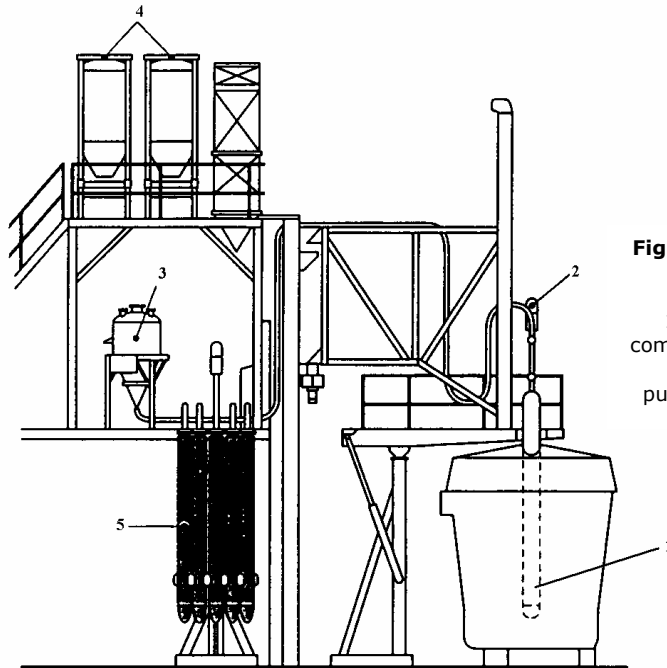
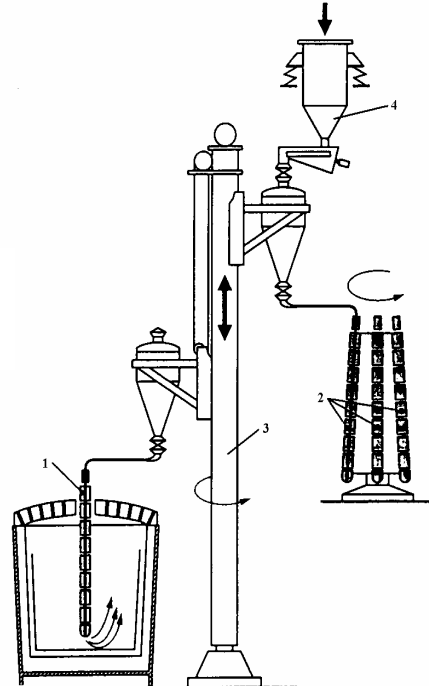


Fig.3.10. Schema de principiu a instalației Thyssen-Niederrhein, [9]:
 1-lance; 2-mecanism de comandă al lăncii; 3-dispersor;
 4-buncăre cu materiale pulverulente; 5-stoc de lănci

Fig.3.11. Schema de principiu a instalației Scandinavian Lancers, [9]:
 1-lance; 2-stoc de lănci 3-braț port-lance; 4-dispersor



3.3. Barbotarea oțelului cu gaze inerte simultan cu efectuarea de adaosuri în oala de turnare și reîncălzirea oțelului

O altă posibilitate de a se evita răcirea oțelului este și reîncălzirea prin arc electric în oala de turnare. În prezent majoritatea oțelărilor care nu sunt echipate cu instalații de vidare, sunt echipate cu instalații de procesare în oală, așa numitelor instalații LF (Ladle-Furnace), figura 3.12, [25].

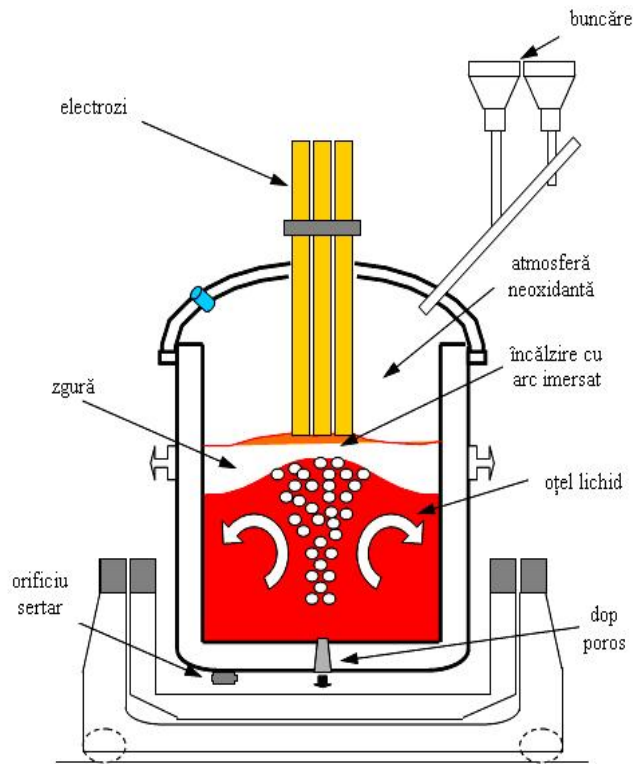


Fig.3.12. Schema instalației Ladle Furnace (L.F.) [25]

3.4. Tratarea oțelului cu zguri sintetice

După cum s-a prezentat în capitolul anterior, rafinarea oțelului cu zgură lichidă sau cu diverse amestecuri pulverulente de zguri sintetice are la bază intensificarea trecerii impurităților nedorite (sulf, suspensii nemetalice, oxigen), din oțelul lichid în zgură, în principal prin difuziune sau parțial prin antrenarea unor suspensii de către particulele de zgură sintetică în curs de decantare în baia de oțel supusă tratării, și frecvent barbotată cu argon, în practică întâlnindu-se mai multe procedee de tratare a oțelului cu zguri sintetice.

3.4.1. Tratarea oțelului cu zguri sintetice în oala de turnare

Oțelul și zgura sunt turnate în oala de turnare de la o înălțime de 5-7m concomitent sau se toarnă inițial zgura și după aceea oțelul (figura 3.13).

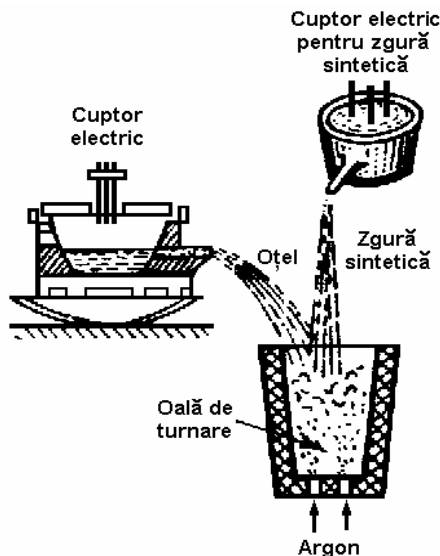


Fig.3.13. Procedee de tratare a oțelului cu zguri sintetice [2]

3.4.2. Procedee de tratare a oțelului cu amestec mecanic reducător

După cum s-a prezentat și în capitolul anterior, în prezent este foarte răspândit în procesul de elaborare a oțelului, tratarea acestuia în oală cu zguri sintetice, obținute prin topirea unor amestecuri reducătoare, introduse pe fundul oalei înainte de evacuarea oțelului. Procedeele este relativ simplu, practic acest procedee constă într-o evacuare obișnuită a oțelului, cu observația că se introduce un amestec reducător (în proporție de 1-1,5% din greutatea oțelului lichid) pe fundul oalei.

3.5. Tratarea (dezoxidarea) oțelului lichid în instalațiile de turnare continuă

Procedeele de turnare continuă a oțelului a căpătat, în prezent, o largă aplicație, datorită unor avantaje tehnico-economice deosebite, în comparație cu procedeele clasice de turnare a oțelului în lingouri, astfel încât sunt justificate măsurile care se iau la turnarea continuă, pentru îmbunătățirea tehnologiei în scopul obținerii unor semifabricate de oțel cu indici de calitate superiori, semnificative fiind măsurile luate pentru reducerea oxidării secundare a oțelului lichid în timpul turnării continue, când există pericolul accentuat de reoxidare, datorat contactului prelungit al oțelului lichid cu aerul [4].

Cele mai reprezentative măsuri sunt:

1) Realizarea unei bune dezoxidări a oțelului în oala de turnare printr-o succesiune corectă în adăugarea dezoxidanților, prin folosirea zgurii sintetice, prin vidare sau prin alte măsuri aplicate la tratarea în oală [4].

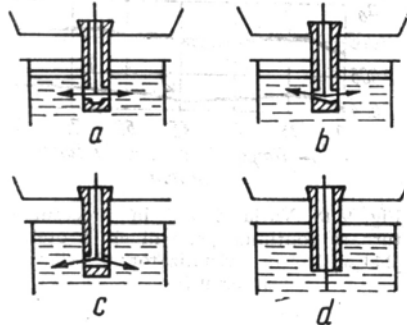


Fig.3.14. Turnarea submersiionată a oțelului în cristalizator, prin folosirea diferitelor tipuri de tuburi de protecție, [4]

2) Reducerea procesului de oxidarea secundară a jetului de oțel la turnarea din distribuitor în cristalizator (eventual și la turnarea din oala de turnare în distribuitor) prin aplicarea procedeeului de *turnare submersiionată* sau „*sub nivel*”, care constă în folosirea unor *tuburi de protecție*, din ceramică refractară, introduse în interiorul cristalizatorului, până sub nivelul oțelului lichid (fig.3.14). Pentru pericolul de obturare a tuburilor de protecție, se practică purjarea produșilor de dezoxidare din canalul de scurgere al oțelului lichid cu ajutorul unui jet de *argon*. Un astfel de sistem se practică la uzinele *Hilton* și *Premier* din Marea Britanie, cunoscut sub denumirea de *-procedeul PAKS* (Pouring Aluminium Killed Steels), prezentat în figura 3.15 [26].

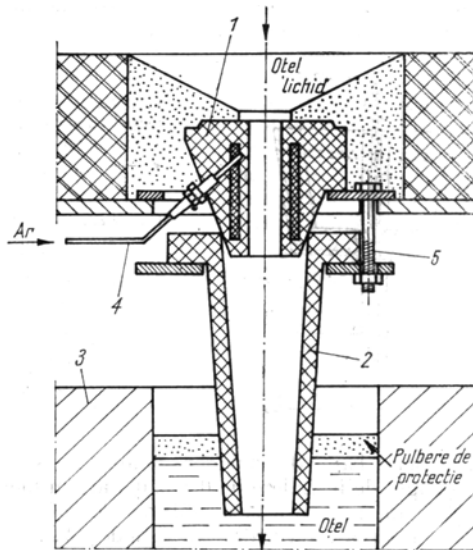


Fig.3.15. Procedeul PAKS, de protecție a jetului de oțel la turnarea continuă [26]:
1 - duză; 2 - tub de protecție;
3 - cristalizator; 4 - țeava de-gaz;
5 - șurub de strângere.

Prin aplicarea procedeeului PAKS s-a realizat o reducere sensibilă a conținuturilor de incluziuni superficiale și de pori superficiali în semifabricatele turnate.

3) Dezoxidarea cu aluminiu în cristalizatorul mașinii de turnare continuă

(fig.3.16) pentru preîntâmpinarea oxidării secundare a oțelului și a depunerilor de produse de dezoxidare în orificiul de evacuare a distribuitorului, ca urmare a dezoxidării cu aluminiu în oala de turnare, D. P. Evteev și A. I. Mihailov [27].

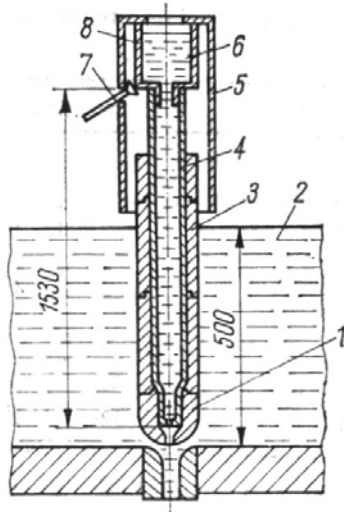


Fig.3.16. Schema turnării continue cu introducerea aluminiului lichid prin închizătorul oalei intermediare [27]:
1 - dop de închidere; 2 - oțel lichid; 3 - izolație refractară; 4- tub de alimentare; 5- ecran de protecție termică; 6 - aluminiu lichid; 7 - arzător de gaz; 8 - pâlnie

4) Tratarea cu zguri sintetice în distribuitor. Prin tratarea cu zguri sintetice a oțelului în oala în distribuitor (fig.3.17) se obțin efecte importante în privința reducerii conținuturilor de incluziuni nemetalice, de sulf (conținutul de [S] scade de 1,5...2 ori) și o sensibilă îmbunătățire a macrostructurii semifabricatelor [28].

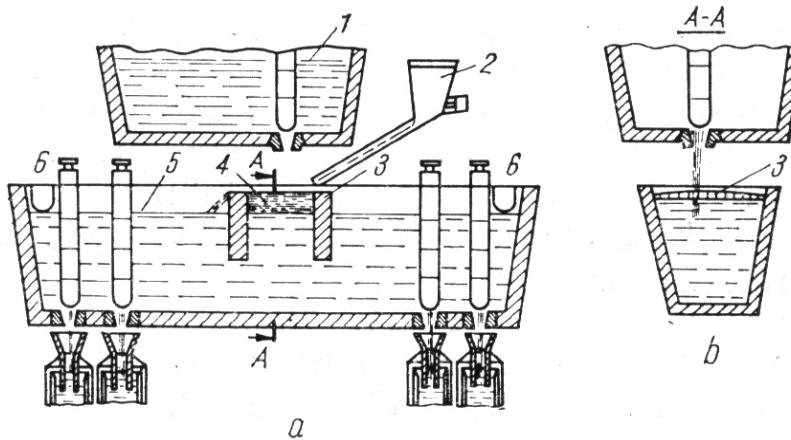


Fig.3.17. Schema tratării oțelului cu zguri sintetice în oala intermediară a mașinii de turnare continuă [28]:
a și b - secțiune longitudinală și transversală prin oala intermediară;
1 - oala de turnare; 2 - buncăr cu jgheab vibrant; 3 - perete despărțitor;
4 - zgură; 5 - zgură deversată pe baia metalică; 6 - jgheab de scurgere a zgurii.

3.6. Tratarea oțelului sub vid

3.6.1. Tratarea sub vid a jetului de oțel (procedeul BV-Bochumer Verein)

Procedeul BV – Bochumer Verein de degazare a jetului de oțel, este realizabil industrial în variantele tehnologice: oală – oală (fig.3.17), oală - lingotieră (fig.3.18), aplicat cu deosebit succes la turnarea în vid a lingourilor grele destinate forjării, și agregat de elaborare - oală de turnare (fig.3.19).

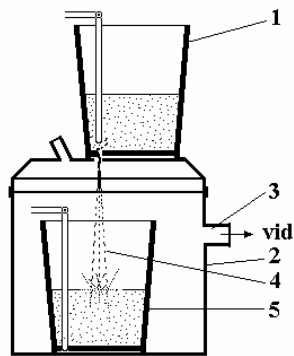


Fig.3.18. Tratarea jetului de oțel varianta oală – oală [29]:
1 – oală de turnare; 2 - recipient de vidare;
3 – racord la instalația de vid; 4 – jet de oțel; 5 – oală de turnare

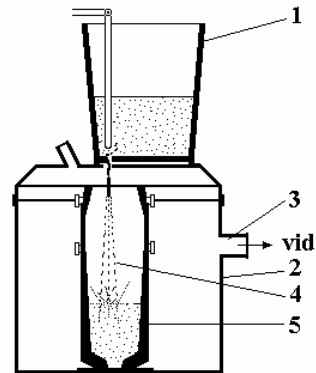


Fig.3.19. Tratarea jetului de oțel în varianta oală – lingotieră [29]:
1 – oală de turnare; 2 - recipient de vidare;
3 – racord la instalația de vid; 4 – jet de oțel; 5 – lingotieră

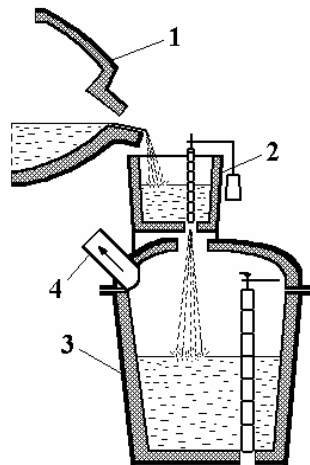


Fig.3.20. Tratarea jetului de oțel în varianta agregat de elaborare – oală de turnare [29]:
1 - agregat de elaborare; 2 – oală intermediară; 3 – oală de degazare și turnare acoperită cu capac de etanșare;
4 – racord la instalația de vid

3.6.2. Elaborarea și rafinarea oțelului în cuptoare cu inducție în vid

În prezent se folosesc pe scară largă, în țările cu industrie siderurgică și industrie constructoare de mașini dezvoltate, o gamă largă de cuptoare cu inducție în vid, de la cuptoare mici de 1-10 kg, destinate pentru activitatea de cercetare și microproducție, la cuptoarele mijlocii (0,01- 0,5 t) și mari (0,5 - 15 t), folosite la scară industrială, atât pentru turnarea de lingouri cât și de piese turnate.

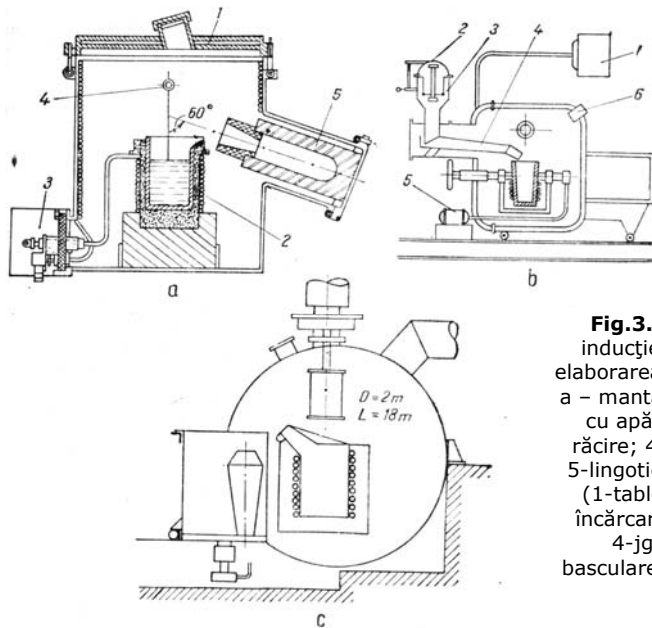


Fig.3.21. Scheme de cuptoare cu inducție de frecvență medie, pentru elaborarea și turnarea oțelului în vid [6]: a – manta răcită prin țevi (1-capac răcit cu apă; 2-inductoe; 3-instalație de răcire; 4-legătură la instalația de vid; 5-lingotieră); b – manta cu pereți dubli (1-tablou de comandă; 2-sistem de încărcare; 3-cilindru cu despărțitură; 4-jgheab vibrator; 5-motor de basculare; 6-visor de cuarț); c – manta sub formă de tunel

3.6.3. Tratarea oțelului sub vid în oala de turnare

Tratarea oțelului în vid în oala de turnare sau în lingotieră reprezintă din punct de vedere tehnologic una dintre cele mai simple metode de rafinare a oțelului lichid prin care se derulează procesele fizico chimice specifice vidului.

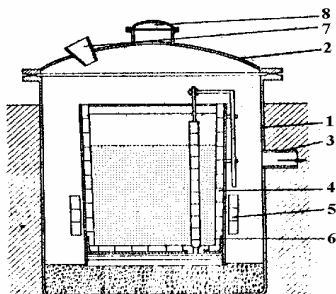


Fig.3.22. Instalație pentru degazarea oțelului în vid în oala de turnare [30]: 1 - recipient; 2 - capac etanș; 3 - racord la instalația de vid; 4 - oala de turnare; 5 - sistem de amestecare; 6 - oțel lichid; 7 - ecluză pentru adaosuri; 8 - vizor

Din marele număr de soluții constructive care pot fi adaptate acestui procedeu, se remarcă cel prin care oala de turnare acoperită cu un capac etanș special este racordată la instalația de vid, iar altă soluție prevede introducerea oalei de turnare într-un recipient de oțel în care se realizează presiune foarte scăzută, sub 20 mm Hg (fig.3.22).

3.7. Tratarea oțelului lichid în vid prin recirculare

Dintre posibilitățile de intensificare a proceselor de rafinare a oțelurilor sub influența vidului, s-au detașat procedeele care constau în recircularea oțelului lichid într-o incintă în prealabil vidată. După modul în care se face recircularea oțelului, s-au răspândit variantele cunoscute sub denumirile DH și RH [4].

3.7.1. Procedeele DH (DORTMUND HÖRDER-HÜTTEN UNION)

În cadrul procedeele DH, circulația oțelului lichid se realizează prin acțiunea combinată a vidului și prin intermediul pulsațiilor pe verticală efectuate de camera de vidare sau oala de turnare (figura 3.23) [29].

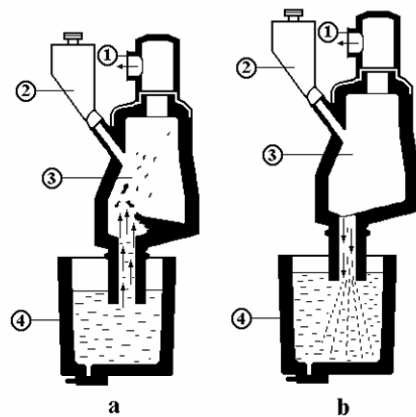


Fig.3.23. Schema instalației de tratare în vid prin procedeele DH [29]:
a) cursa de coborâre; b) cursa de ridicare; 1 – racord la stația de vidare; 2 – buncăr de adaosuri; 3- camera de vidare; 4- oala de turnare., pentru ameliorarea indicelui de puritate al oțelului sau garantarea repetabilității rezultatelor metalurgice

3.7.2. Procedeele RH (RUHRSTAHL – HAERAEUS)

Circulația oțelului lichid se face sub acțiunea combinată a vidului și a gazului inert insuflat, desfășurarea reacției de **autodezoxidare** cu carbon în instalațiile RH este condiționată de conținuturile inițiale de [C] și [O] și depresiunea creată în camera de tratare (vidare).

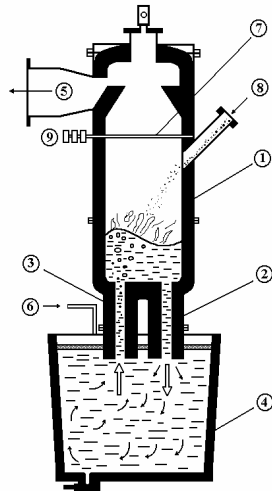


Fig. 3.24. Schema instalației de tratare în vid a oțelului prin procedeul RH [29]:
1-cameră de vidare; 2,3 – tuburi plonjoare; 4 - oală de turnare; 5 - racord la stația de vidare; 6 - admisia argonului; 7 - element rezistiv de încălzire; 8 - tub de încărcare cu valvă; 9 – transformator electric.

Ambele procedee permit obținerea oțelurilor cu puritate avansată după dezoxidarea cu aluminiu, ca urmare ameliorării condițiilor de flotare în timpul recirculării oțelului, [4].

3.8. Tratarea sub vid a oțelului cu adaos de materiale în baia metalică și posibilități de reîncălzire

3.8.1. Elaborarea și rafinarea oțelurilor cu ajutorul vidului și oxigenului (aport de căldură pe cale chimică)

3.8.1.1. Procedeul VOD (Vacuum Oxygen Decarburization)

Procedeul VOD este unul din procedeele de mare competitivitate, pentru rafinarea oțelurilor anticorozive Cr-Ni, cu conținuturi foarte scăzute de carbon, sulf și azot. Instalația VOD, care poate fi cuplată cu un cuptor cu arc electric sau cu un convertizor cu oxigen LD (figura 3.25).

Avantajele procedeului VOD

Procedeul VOD prezintă o serie de avantaje constând în:

- obținerea unor conținuturi foarte scăzute de carbon (0,015-0,010%) și de sulf (< 0,010%);
- creșterea gradului de recuperare a elementelor de aliere (Cr, Mn, Si, etc.);
- folosirea în încărcătură a feroaliajelor cu conținut ridicat de carbon;
- micșorarea duratei șarjei și creșterea productivității;
- scăderea consumurilor de feroaliaje afinate, deficitare și scumpe;
- scăderea cheltuielilor de producție;
- îmbunătățirea purității în incluziuni nemetalice și de gaze.

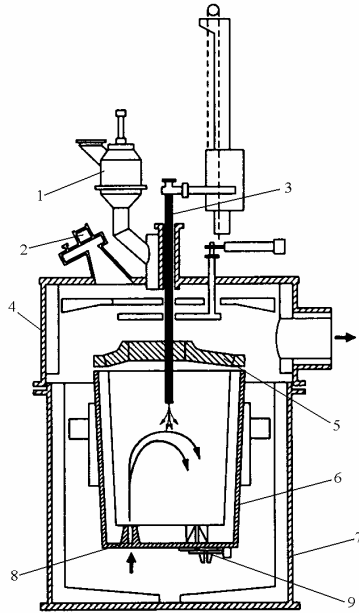


Fig.3.25. Schema instalația VOD [9]:
 1 - ecluză sub vid pentru agenții de aliere; 2 - vizor; 3 - lance de oxigen; 4 - capac cu închidere etanșă; 5 - capacul oalei; 6 - oala de turnare; 7 - vasul de tratament în vid; 8 - dopul de barbotare cu gaz inert; 9 - sistem de închidere cu

3.8.1.2. Procedul SS-VOD (Stong Stirring - VOD)

Procedul a fost pus la punct de către firma Kawasaki Steel Corporation din Japonia prin modificarea instalațiilor existente de tip VOD, și se utilizează pentru elaborarea oțelurilor cu conținut ridicat de crom și conținuturi extrem de scăzute de carbon și azot.

3.8.1.3. Procedul VODK (Vakuum Oxigen Decarburization Konverter)

Procedul VODK (figura 3.45) este o altă variantă de elaborare a oțelurilor înalt aliate cu crom, combinând avantajele procesului de decaburare cu oxigen în vid, cu afinarea în convertizorul cu oxigen. [4].

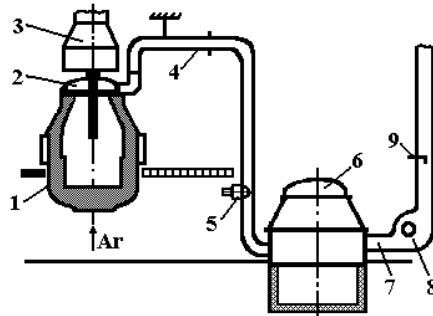


Fig.3.26. Prezentarea schematică a instalației VODK [31]:
 1-convertizor cu oxigen; 2-capac;
 3-hotă; 4-racord la instalația de vid;
 5-termoelement; 6-cameră de degazare; 7-punct de măsurare a temperaturii gazelor; 8-sistem de pompare; 9-sondă pentru măsurarea raportului CO/CO₂

3.8.2. Rafinarea oțelurilor în instalații de vid cu aport de căldură fizică

3.8.2.1. Procedeeul VAD (Vacuum Arc Degassing)

VAD (Vacuum Arc Degassing), prezentat schematic în figura 3.47 a fost realizat de firma Finkl & Sons Inc., Chicago (S.U.A.) care a pus în funcțiune în 1967 o instalație de 75 t. Încălzirea băii metalice se asigură pe baza arcului electric format între electrozi și baia metalică, introduși prin capacul recipientului în oală, cu folosirea unor inele etanșe și răcite cu apă [9].

Alimentarea cu curent a electrozilor de grafit se realizează de la rețeaua de înaltă tensiune prin intermediul unui transformator. Sistemul de vidare al recipientului este alcătuit din pompe de ejecție cu abur și inel de apă, asigurând o presiune minimă de 0,5...1,0 mm Hg.

Debitul de argon insuflat în oală este reglat în limitele 40...100NI/min, urmărind prin vizor, respectiv prin sistem video intensitatea de agitare a băii metalice. Instalația este cuplată cu un cuptor cu arc electric sau cu un convertizor LD. (procedeeul LD-VAD cu largă aplicație în Japonia).

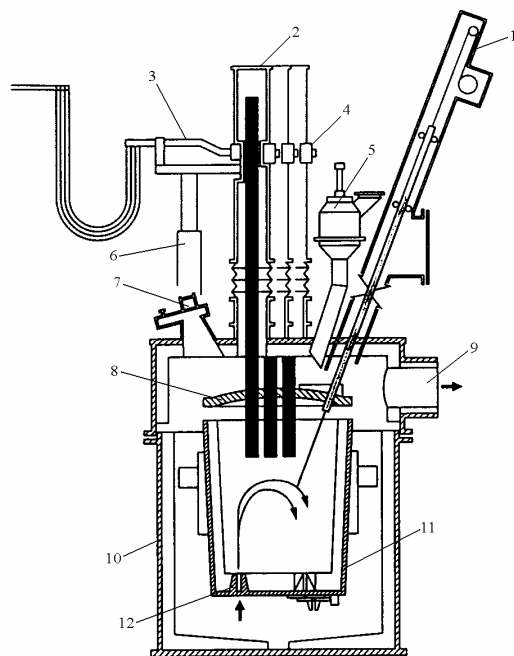


Fig.3.27. Schema instalației VAD [9]:

1-lance sub vid pentru măsurarea temperaturii și pentru luarea probelor; 2-tub telescopic pentru etanșarea electrozilor; 3-sistem de răcire cu apă; 4-mecanismul de strângere al electrozilor; 5-ecluză în vid pentru elementele de aliere; 6-suport pentru controlul electrozilor; 7-vizor; 8-boltă de protecție; 9-racord la pompa de vid; 10-recipient de vid; 11-oală de turnare; 12-dop poros

3.8.2.2. Procedeeul ASEA-SKF

Procedeeul ASEA-SKF reprezintă o nouă etapă în elaborarea oțelurilor de calitate. Este un procedee duplex constând din topirea și rafinarea oțelului într-un agregat primar de elaborare (cuptor electric cu arc, convertizor LD, LWS sau convertizor Kaldo) și afinarea în cuptorul-oală al instalației ASEA-SKF.

Acest procedee de rafinare în vid se bazează pe tratarea oțelului în vid într-un cuptor-oală (ladle-furnace), în care se asigură încălzirea prin arc electric a băii

metalice și agitarea ei cu ajutorul unui agitator electromagnetic. Procedul a fost pus la punct de către firmele SKF Hellefors Jernverk și ASEA din Suedia în anul 1965 și a fost aplicat în special pentru elaborarea oțelurilor de cementare și a oțelurilor de rulmenți [9].

Ulterior procedul a fost îmbunătățit în Japonia, de firma Kawasaki Steel Corporation, unde a căpătat denumirea de procedul LD-LRF (Ladle Refining Furnance), datorită faptului că utilizează șarja lichidă provenită de la convertizorul LD. S-a aplicat la elaborarea oțelurilor destinate fabricării recipientilor sub presiune și a carcaselor pentru reactoare nucleare, precum și a oțelurilor de rulmenți.

Constructiv, instalația ASEA-SKF constă dintr-o oală căptușită cu zidărie refractară ce se poate monta pe un transfercar prevăzut cu un sistem hidraulic de basculare a oalei. În figura 3.28 se prezintă schematic cuptorul-oală al instalației ASEA-SKF.

Oțelul preafinat într-un cuptor primar de elaborare (cuptor cu arc, convertizor LD, LWS sau convertizor Kaldo) se evacuează într-o oală clasică de turnare, după care se transvazează în cuptorul oală al instalației ASEA-SKF. Există și posibilitatea ca, la unitățile de mică capacitate, oțelul lichid să fie evacuat din cuptorul primar direct în cuptorul-oală.

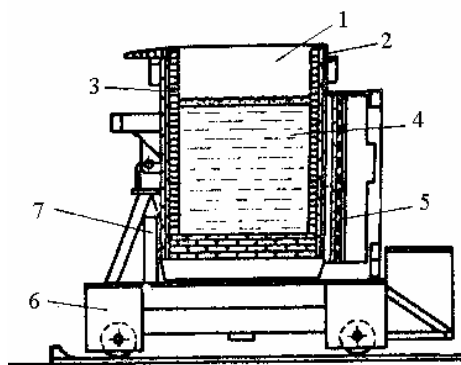


Fig.3.28. Secțiune prin cuptorul-oală al instalației ASEA-SKF [9]:
1-oală de turnare; 2-manta metalică;
3-zidărie refractară; 4-baie metalică;
5-agitator electromagnetic; 6-transfercar; 7-sistem hidraulic de antrenare și basculare; 8-cale de rulare

Conținutul de incluziuni nemetalice

Datorită agitării puternice a băii metalice la procedul ASEA-SKF s-a constatat o micșorare puternică a conținuturilor de macro și microincluziuni nemetalice, comparativ cu procedeele clasice, conținutul de macroincluziuni scăzând cu circa 80-85% iar cel de microincluziuni cu 45-50%.

Desulfurarea

În cuptorul-oală se poate asigura o desulfurare foarte avansată prin folosirea elementelor din grupa pământurilor rare, a ceriului și lantanului, sub forma aliajelor mișmetal, în cantitate de 0,2% față de greutatea șarjei. Printr-un astfel de tratament conținutul de sulf în oțel scade până la 0,002%, cel de oxigen până la 0,001%, simultan cu o bună decantare a produșilor de dezoxidare și desulfurare.

3.8.3. Rafinarea oțelului prin procedeul combinat VAD-VOD

Procedeul a fost realizat de firmele Standard Messo, Edelstahlwerke (Germania) și Finkl (S.U.A.), constând din construcția unei instalații din două stații separate ; una de încălzire și rafinare în vid (VAD), alta de rafinare prin procedeul VOD și o singură instalație de vidare [10]. În funcție de calitatea oțelului oala de turnare l este transportată de la cuptorul primar cu arc electric cu ajutorul unui transfercar fie la stația VAD, fie la stația VOD, unde în ambele cazuri este conectată la o instalație de vidare, alcătuită din cinci ejectoare cu abur

Gradul de desulfurare realizat este de circa 80 % iar conținutul de [S] obținut sub 0,010 %. Conținutul de [O] poate fi scăzut până la 20-30 ppm iar cel de [N] sub 100 ppm.

Instalații de tip VAD-VOD au funcționat și la O.E.I. din cadrul S.C. Siderurgica S.A. Hunedoara.

4. EXPERIMENTĂRI ÎN FAZĂ DE LABORATOR PRIVIND RAFINAREA OȚELULUI CU ZGURI SINTETICE

4.1. Prezentarea cadrului experimental

Asupra desfășurării unui proces tehnologic acționează simultan mai mulți factori aleatori (parametrii independenți), fiecare având o anumită influență asupra performanței procesului (exprimată prin valoarea parametrilor dependenți). Dintre acești factori trebuie selectați aceia ce au o influență semnificativă asupra procesului, și care vor fi considerați parametrii tehnologici și vor fi incluși în modelul matematic ce descrie acel proces.

După cum s-a precizat în capitolele anterioare, pentru aprecierea efectelor tratării oțelurilor cu zguri sintetice asupra calității acestora, am avut în vedere randamentul de îndepărtare pentru sulf și respectiv oxigen, valorile acestora fiind determinate de conținuturile de oxigen și sulf în oțel înainte și după tratament.

Pe baza datelor din literatura de specialitate [2, 12, 13, 11, 32] precum și a unor cercetări experimentale anterioare, am considerat că procesul de rafinare a oțelului cu zguri sintetice este influențat de următorii parametri independenți:

- calitatea zgurii sintetice, exprimată prin compoziția chimică și raportul dintre diferiți oxizi, determinată de adaosurile utilizate și proporția acestora;
- cantitatea de zgură sintetică utilizată;
- durata menținerii oțelului în contact cu zgura sintetică;
- temperatura oțelului în momentul începerii tratamentului și pe durata acestuia;
- gradul de agitare al băii metalice.

Pentru stabilirea influenței factorilor tehnologici menționați mai sus, considerați parametri independenți, am stabilit ecuații de corelație (simple și multiple) între aceștia și parametrii dependenți reprezentați de: randamentul de desulfurare, respectiv dezoxidare și raportul de repartiție pentru sulf.

Verificarea semnificației influenței acestor factori asupra eficienței tratamentului în instalația L.F, adică asupra randamentului de desulfurare și dezoxidare, precum și asupra raportului de repartiție a sulfului, s-a făcut prin aprecierea coeficienților de corelație pentru ecuațiile de corelație determinate între acești parametri.

Experimentările în fază de laborator, au avut drept scop obținerea unor informații privind parametrii menționați mai sus, în sensul cunoașterii valorilor acestora, precum și a conținuturilor de sulf și oxigen din oțel, înainte și după tratament, pentru a putea determina randamentul de desulfurare respectiv dezoxidare. De asemenea am determinat conținutul de sulf din zgură pentru determinarea raportului de repartiție a acestuia. Cunoașterea valorii pentru parametrii independenți și respectiv dependenți, permite utilizând programele de calcul EXCEL și MATLAB, stabilirea unor corelații între aceștia, exprimate atât analitic cât și grafic.

Experimentările în faza de laborator s-au desfășurat în laboratorul de Topituri Metalice al Facultății de Inginerie din Hunedoara - Universitatea „Politehnica” din Timișoara, utilizând pentru topire un cuptor cu inducție (fig.4.1).



Fig.4.1. Cuptor cu inducție, capacitate 10 kg

Cuptorul cu inducție are următoarele caracteristici:

- capacitate 10 kg;
- diametru creuzet 97 mm;
- înălțime creuzet 220 mm;
- frecvența curentului 100 KHz;
- puterea transformatorului 150 KVA;
- tensiunea primar 500 V;
- tensiunea în secundar 167 V;
- tensiunea variabilă 100/83/50 V;
- puterea la înaltă frecvență 50 kW.
- durata topirii 50 -60 min.
- căptușeală bazică – magnezită.

4.2. Experimentări și rezultate

Încărcătura cuptorului a constat din deșeu de oțel carbon, fontă și materiale pentru formarea zgurii, astfel: 10 kg deșeu oțel, 0,05 kg fontă, și 0,120 kg amestec pentru zgura (75% var, 25% bentonită). Deșeurile de oțel carbon au constat din

probe de oțel prelevate din baia metalică la terminarea topirii. Am ales aceste tip de probe pentru a avea conținut de sulf în baie cât mai apropiat de situația din practica curentă. Pentru ca topirea să decurgă corespunzător, deșeurile trebuie astfel alese încât încărcătura din cuptor să fie cât mai compactă.

La terminarea topirii s-a măsurat temperatura oțelului și s-a prelevat probă de oțel în vederea determinării compoziției chimice (în mod deosebit conținutul de sulf și conținutul de oxigen) și de zgură pentru determinarea conținutului de sulf (fig.4.2). Durata topirii fiind cuprinsă între 50 - 60 min.



Fig.4.2. Măsurarea temperaturii băii metalice

Pentru a determina influența compoziției chimice a zgurii sintetice (provenite din topirea amestecului reducător), s-au produs amestecuri mecanice după mai multe rețete (în total 16 rețete, tabelul A1 Anexă). Tratamentul cu zgură sintetică s-a efectuat în cuptor, fără întreruperea alimentării, pentru a menține baia în stare de agitare, durata acestuia fiind de minim 4 min și maxim 17 min. Pentru formarea amestecului mecanic s-a folosit var, alumina și oxid de titan, astfel încât compoziția chimică a zgurilor reducătoare rezultate din topirea acestora, corespunde sistemului ternar $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$; $(\text{CaO}) = 48\text{-}55\%$, $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 34\text{-}41\%$, $(\text{TiO}_2) = 3\text{-}6,25\%$.

Compoziția chimică a materialelor componente a amestecului reducător sunt prezentate în tabelele A4, A7, A8 din Anexă.

În cadrul experimentărilor efectuate, după terminarea topirii, respectiv înainte de tratarea cu zgură sintetică, s-a îndepărtat zgura de topire de la suprafața băii metalice, după care s-a acoperit baia metalică cu un strat de zgură de aceeași calitate ca cea experimentată (din aceeași rețetă, pentru a se confirma cât mai clar influența compoziției chimice asupra rafinării), mai precis s-a adăugat 150g de amestec mecanic pe baia metalică.

Temperatura băii metalice s-a măsurat la terminarea topirii, și la turnarea fiecărui lingou.

După formarea zgurii pe suprafața băii metalice, se imersează în baie 200g amestec reducător (adică în total 2%, în una sau mai multe reprize). Amestecul a fost introdus într-un „cartuș” metalic (din tablă subțire de oțel), prins la o bară de lemn, cu ajutorul căreia se imersează până la fundul creuzetului (fig.4.3). Se menține imersat până la topirea amestecului, și în continuare se amesteca baia metalică cu această bară de lemn, pe toată durata acestei operații (cel puțin 4 min.). În același timp cuptorul fiind alimentat cu energie, baia metalică este agitată electromagnetic ceea ce este favorabil procesului de rafinare.



Fig.4.3. Imersia amestecului reducător pentru formarea zgurii

Aspectele din timpul experimentărilor în fază de laborator sunt prezentate în figura 4.4.

Datele obținute la experimentările în fază de laborator sunt prezentate în tabelul 4.1.



Fig.4.4. Aspectele din timpul experimentărilor în fază de laborator

Tabelul 4.1. Rezultatele experimentărilor

*Nr. crt.	Compoziția chimică, %					Valorile diferitelor rapoarte între oxizi din zguri				Randament, %	
	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	²⁾ A+ ³⁾ T	¹⁾ C+A+T	C/A	C/T	C/A+T	A/T	η _s	η _o
1.	48,02	41,03	3,00	44,03	92,05	1,171	16,000	1,091	13,667	20,51	30,51
2.	48,52	40,51	3,25	43,76	92,28	1,198	14,923	1,109	12,462	25,02	26,90
3.	49,11	40,08	3,52	43,60	92,71	1,225	14,000	1,126	11,429	35,04	39,52
4.	49,51	39,51	3,75	43,26	92,77	1,253	13,200	1,145	10,533	38,05	38,06
5.	50,01	39,04	4,04	43,08	93,09	1,282	12,500	1,163	9,750	41,11	41,02
6.	50,54	38,51	4,25	42,76	92,30	1,312	11,882	1,181	9,059	44,02	44,04
7.	51,03	38,05	4,52	42,57	93,60	1,342	11,333	1,200	8,444	48,01	48,12
8.	51,52	37,52	4,75	42,27	93,79	1,373	10,842	1,219	7,895	53,12	52,98
9.	52,05	37,03	5,05	42,08	94,13	1,405	10,400	1,238	7,400	55,05	54,96
10.	52,50	36,51	5,25	41,76	94,26	1,438	10,000	1,257	6,952	54,03	54,03
11.	53,07	36,02	5,51	41,53	94,60	1,472	9,636	1,277	6,545	53,10	52,99
12.	53,51	35,50	5,75	41,25	94,76	1,507	9,304	1,297	6,174	52,04	51,02
13.	54,04	35,05	6,03	41,08	95,12	1,543	9,000	1,317	5,833	50,11	50,12
14.	54,5	34,50	6,25	40,75	94,80	1,580	8,720	1,337	5,520	47,03	47,03
15.	55,1	34,03	6,05	40,08	95,08	1,618	9,167	1,375	5,667	42,02	42,09
16.	54,08	34,71	6,15	40,86	94,94	1,558	8,793	1,323	5,644	42,74	41,98

*Nr.crt. = numărul rețetei/numărul șarjei; ¹⁾C = CaO; ²⁾A = Al₂O₃; ³⁾T = TiO₂

Din fiecare șarjă au fost turnate 4 lingouri de 2 kg fiecare, la diferite intervale de timp de tratament (tabel A11 anexă), astfel:

- pentru șarjele 1 - 4 primul lingou după 8 minute de tratament, celelalte 3 lingouri după 10 min., 12 min. și respectiv 14 min.;
- pentru șarjele 5-8 primul lingou după 8 minute de tratament, celelalte 3 lingouri după 11 min., 14 min. și respectiv 17 min.;
- pentru șarjele 9-12 primul lingou după 4 minute de tratament, celelalte 3 lingouri după 8 min., 12 min. și respectiv 16 min.;
- pentru șarjele 13 - 16 primul lingou după 6 minute de tratament, celelalte 3 lingouri după 8 min., 13 min. și respectiv 15 min.

Pentru fiecare șarjă, în cazul turnării fiecărui lingou, respectiv înainte de evacuarea oțelului din cuptor și turnarea acestuia sub formă de lingou, se prelevează din cuptor probe de oțel pentru determinarea conținutului de sulf și oxigen, precum și de zgură pentru determinarea compoziției chimice: (%CaO), (%Al₂O₃), (%TiO₂), (%MgO), (%SiO₂), (%FeO), (%MnO) și (%S).

Modul de desfășurare a experimentărilor a permis obținerea datelor necesare pentru determinarea corelațiilor propuse. În continuare se prezintă tabelul cu compoziția chimică a zgurii și randamentele de desulfurare și respectiv de dezoxidare.

Înainte de adaosul de amestec reducător s-a efectuat o dezoxidare prin precipitare, adaosul s-a făcut în ordinea: 25g FeMn + 50g SiMn + 30g FeSi + 10g grafit.

Caracteristicile feroaliajelor sunt prezentate în Anexă (Tab. A13-FeMn; Tab. A15-FeSiMn; Tab. A14-FeSi; Tab. A12-Grafit; Tab. A17-Aluminiu; Tab. A16-SiCa).

În timpul evacuării s-a efectuat pentru fiecare șarjă adaos de feroaliaje în jet, total: 8g FeMn; 8g FeSiMn; 8g FeSi; 6g Al și 8g SiCa, respectiv pentru un lingou (greutate 2 g) 2g FeMn; 2g FeSiMn; 2g FeSi; 1,5g Al și 2g SiCa.

Compoziția chimică a oțelului elaborat și a zgurilor se prezintă în Anexă, tabelele A18, A19, A20 și A21.

4.3. Influența compoziției chimice a zgurii asupra randamentului de desulfurare și dezoxidare a oțelului

Rezultatele obținute au fost prelucrate în programele de calcul Excel și Matlab cu scopul de a obține o serie de corelații privind influența factorilor tehnologici asupra randamentului de dezoxidare și desulfurare pe de o parte, iar pe de altă parte raportului de repartiție a sulfului.

4.3.1. Prelucrarea rezultatelor în programul Excel

4.3.1.1. Stabilirea corelațiilor sub formă analitică și grafică

Pentru stabilirea corelațiilor tehnologice între parametri urmăriți, datele tehnologice obținute în cadrul experimentărilor în fază de laborator, au fost verificate din punct de vedere tehnologic și apoi prelucrate în programul EXCEL.

În prima fază s-a efectuat corelații de tip liniar, polinomial de gradul 2, 3 și 4, logaritmice și exponențiale. Am considerat că cele mai reprezentative și mai ușor de aplicat sunt corelațiile polinomiale de gradul 2, și ca urmare numai acestea sunt prezentate în lucrare.

Fiecare corelație obținută în programul de calcul s-a prezentat atât sub formă analitică cât și grafică și au fost analizate din punct de vedere tehnologic.

De asemenea pentru fiecare corelație s-a prezentat atât sub forma analitică cât și grafică limitele domeniului de variație (superioară și inferioară) pentru cei doi parametri dependenți și anume randamentul de desulfurare, respectiv de dezoxidare. Având în vedere valorile obținute pentru coeficienții de corelație, rezultă că toate corelațiile obținute sunt reprezentative. În continuare se prezintă rezultatele obținute, atât sub formă grafică cât și analitică în figurile 4.5-4.22.

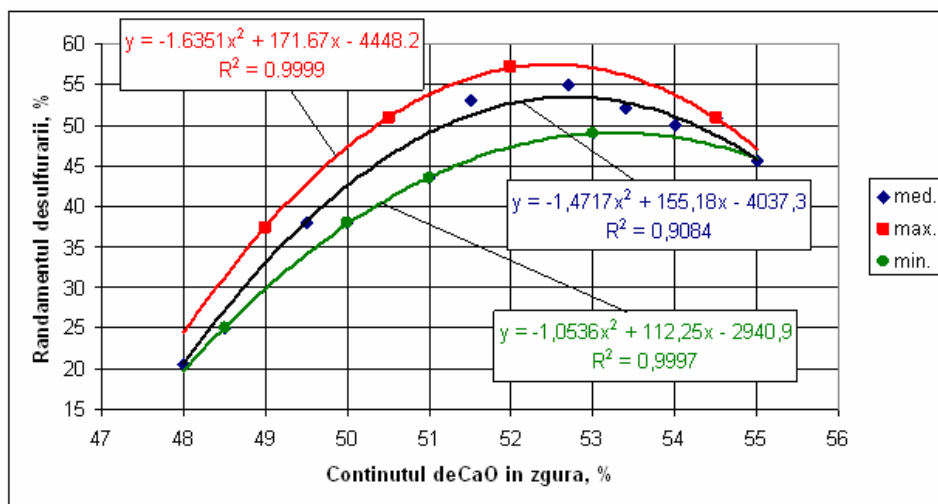


Fig.4.5. Randamentul de desulfurare în funcție de conținutul de CaO din zgură

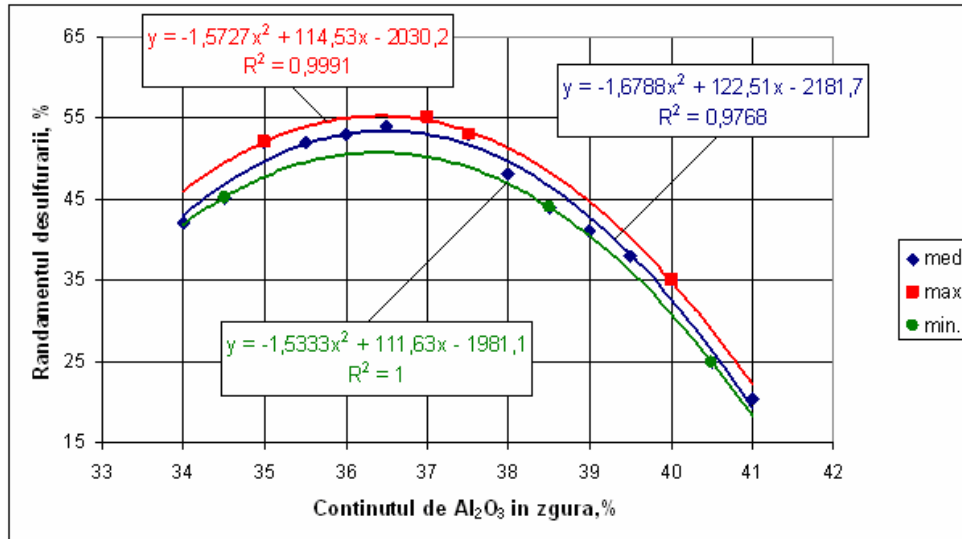


Fig.4.6. Randamentul de desulfurare în funcție de conținutul de Al_2O_3 din zgură

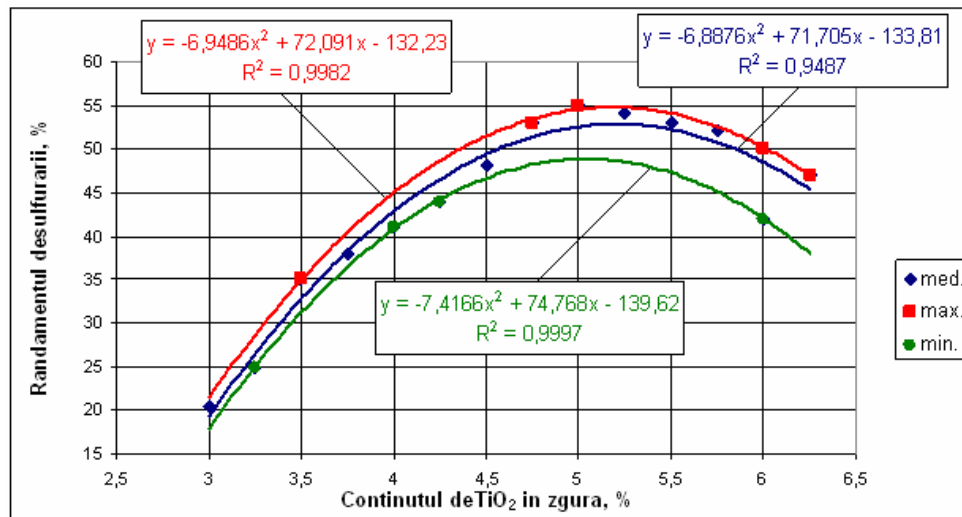


Fig.4.7. Randamentul de desulfurare în funcție de conținutul de TiO_2 din zgură

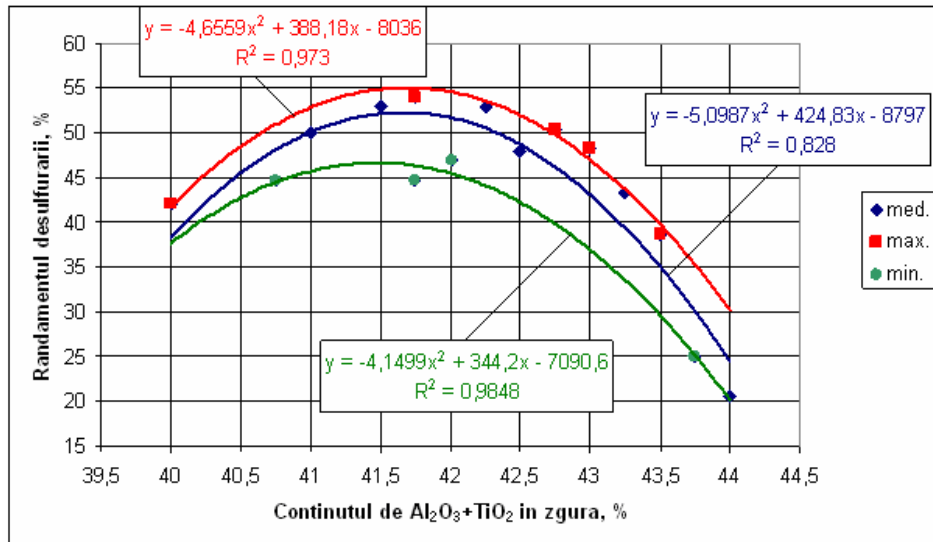


Fig.4.8. Randamentul de desulfurare în funcție de conținutul de $Al_2O_3+TiO_2$ din zgură

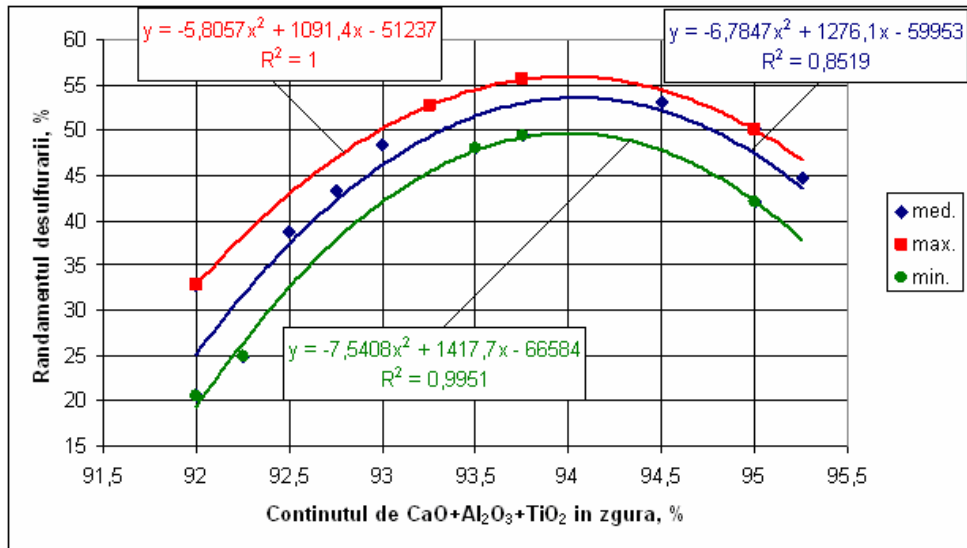


Fig.4.9. Randamentul de desulfurare în funcție de conținutul $CaO+Al_2O_3+TiO_2$ din zgură

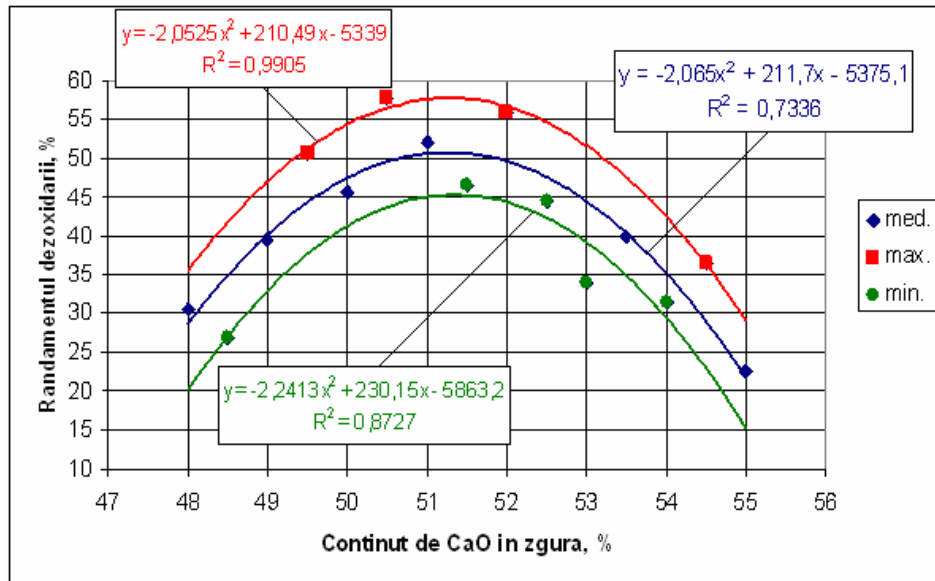


Fig.4.10. Randamentul de dezoxidare în funcție de conținutul de CaO din zgură

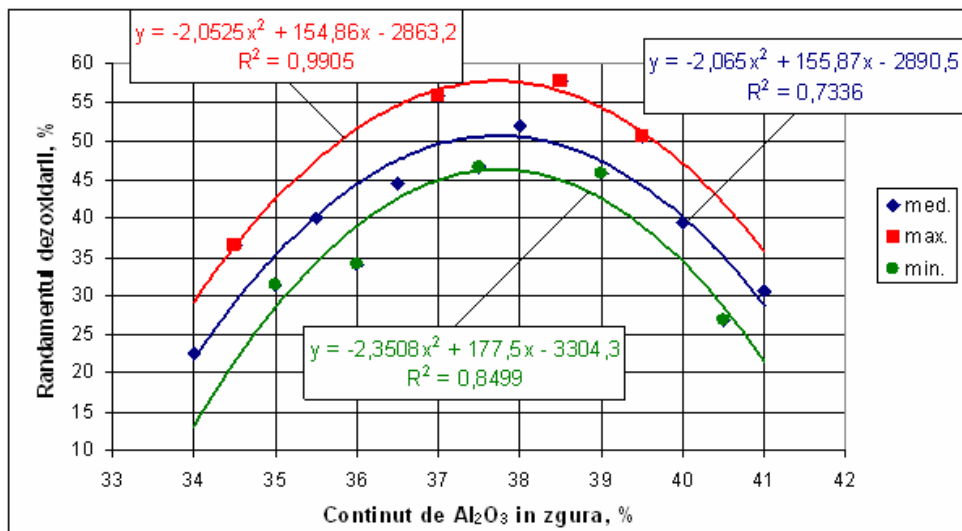


Fig.4.11. Randamentul de dezoxidare în funcție de conținutul de Al₂O₃ din zgură

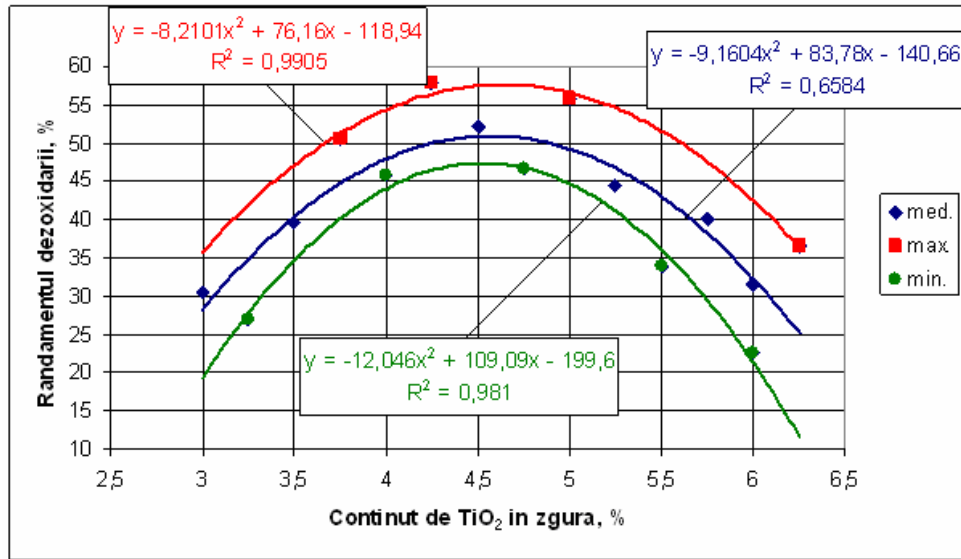


Fig.4.12. Randamentul de dezoxidare în funcție de conținutul de TiO₂ din zgură

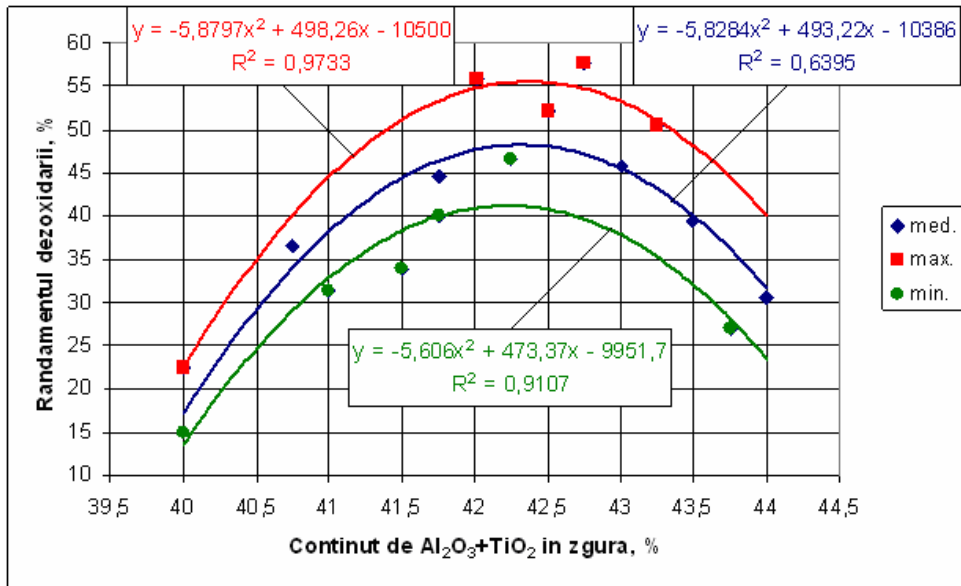


Fig. 4.13. Randamentul de dezoxidare în funcție de conținutul de Al₂O₃+TiO₂ din zgură

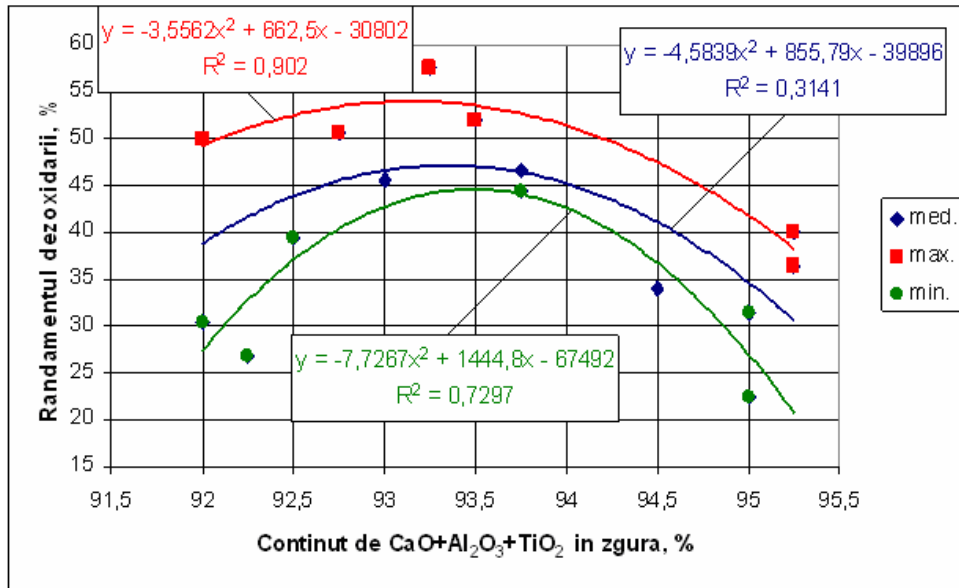


Fig.4.14. Randamentul de deoxidare în funcție de conținutul de CaO+Al₂O₃+TiO₂ din zgură

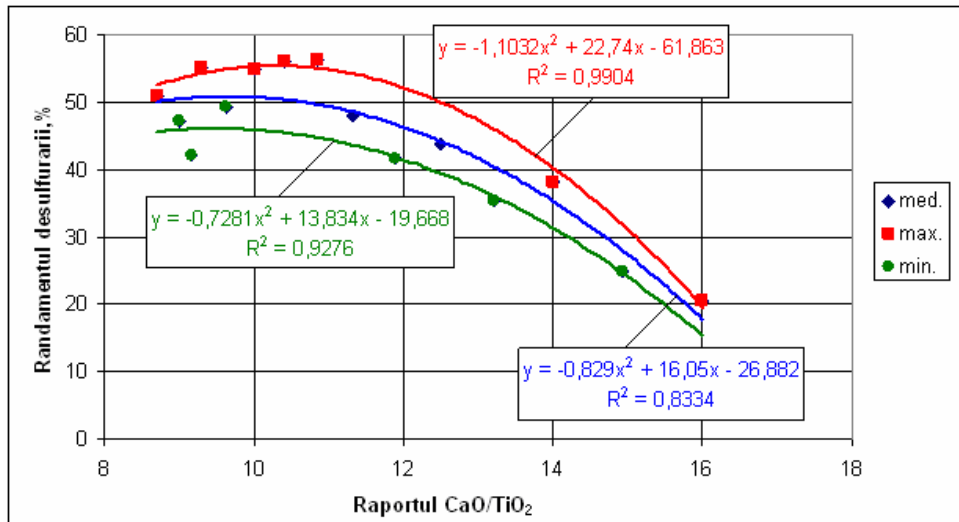


Fig.4.15. Randamentul de desulfurare în funcție de raportul CaO/TiO₂ din zgură

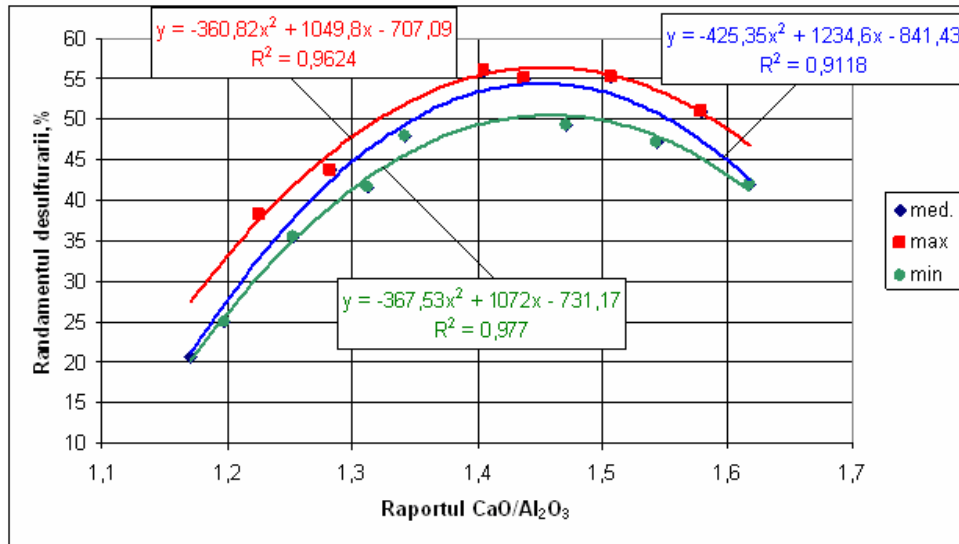


Fig.4.16. Randamentul de desulfurare în funcție de raportul CaO/Al₂O₃ din zgură

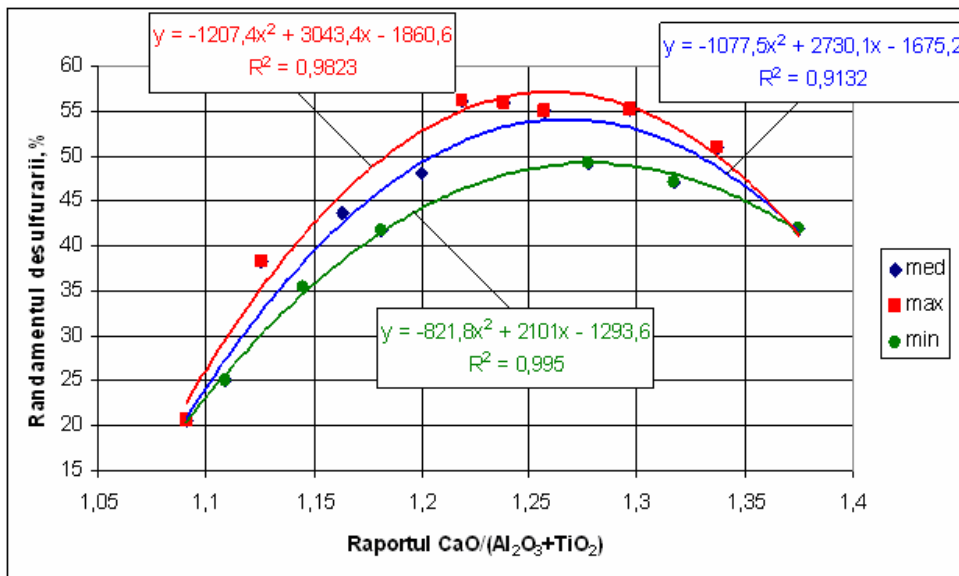


Fig.4.17. Randamentul de desulfurare în funcție de raportul CaO/(Al₂O₃+TiO₂) din zgură

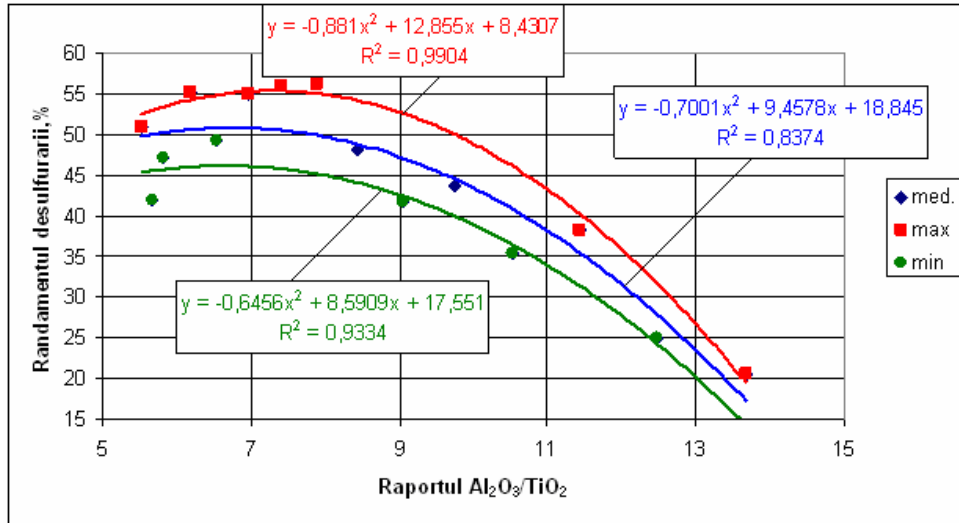


Fig.4.18. Randamentul de desulfurare în funcție de raportul $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ din zgură

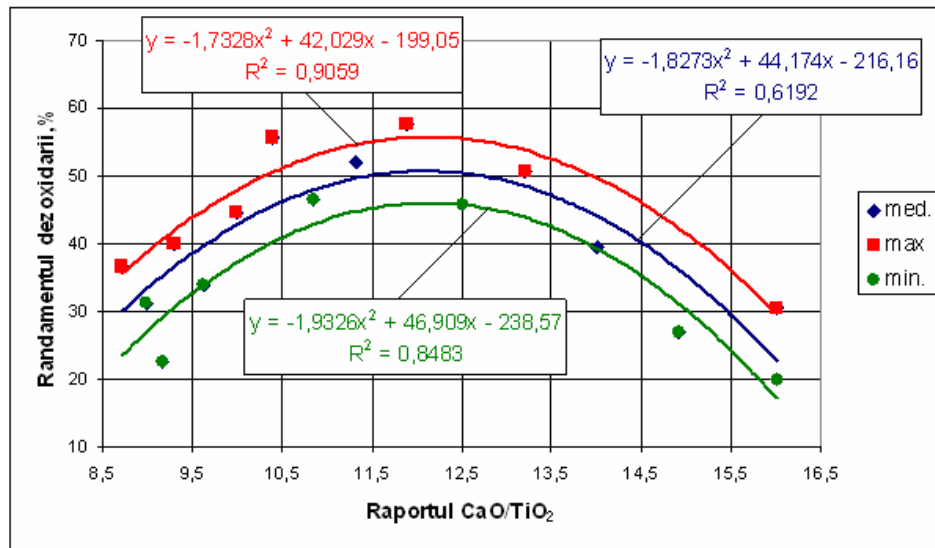


Fig.4.19. Randamentul de dezoxidare în funcție de raportul CaO/TiO_2 din zgură

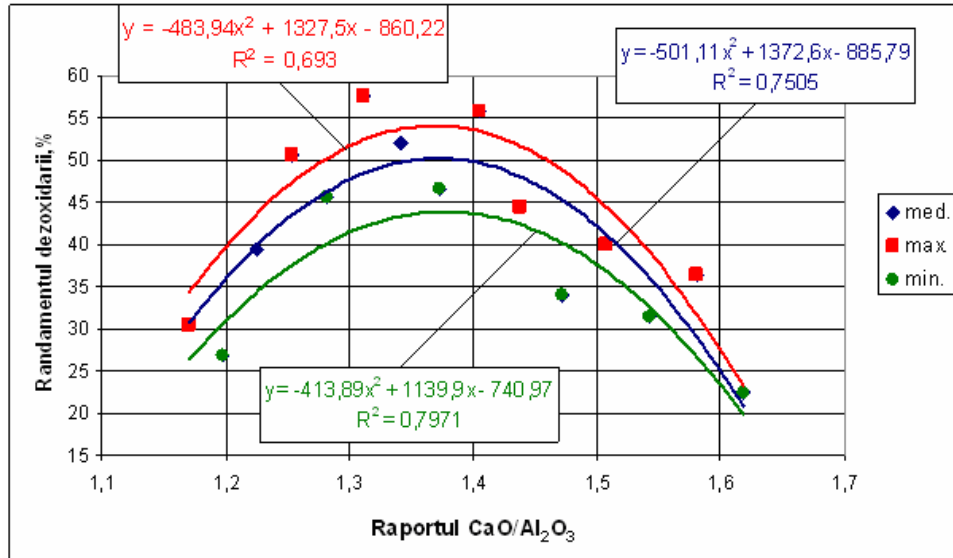


Fig.4.20. Randamentul de dezoxidare în funcție de raportul CaO/Al₂O₃ din zgură

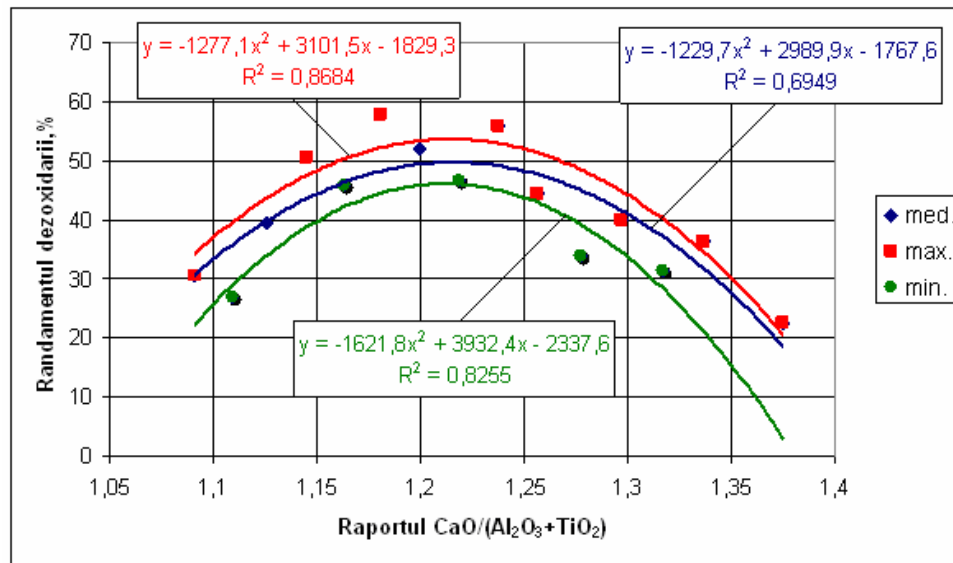


Fig.4.21. Randamentul de dezoxidare în funcție de raportul CaO/(Al₂O₃+TiO₂) din zgură

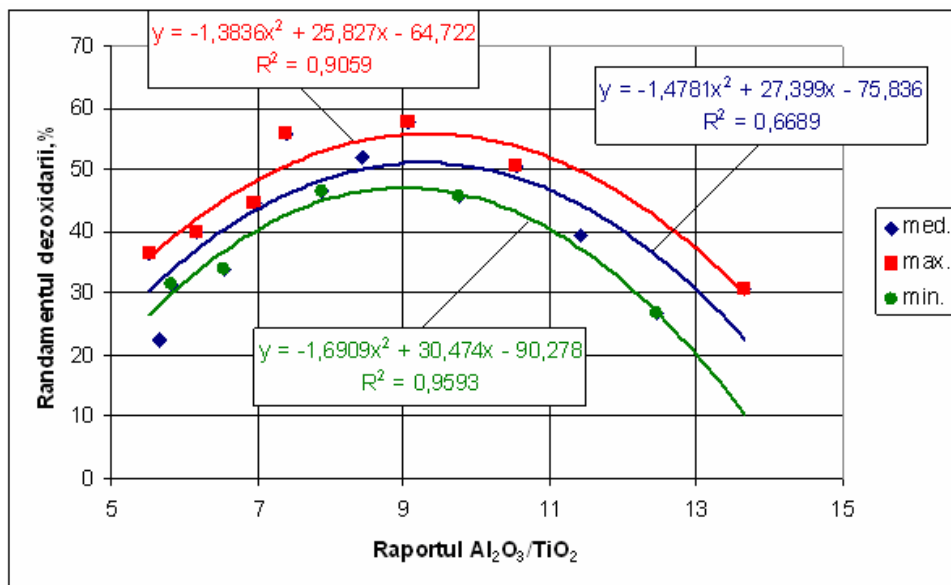


Fig.4.22. Randamentul de dezoxidare în funcție de raportul Al_2O_3/TiO_2 din zgura

4.3.1.2. Analiza tehnologică a rezultatelor

Rezultatele centralizate privind coordonatele referitoare la punctul de maxim a corelațiilor, precum și limitele de variație a parametrilor analizați, sunt prezentate în tabelul 4.2.

Datele centralizate în funcție de compoziția chimică, coordonatele privind punctul de maxim a corelațiilor, precum și limitele de variație a parametrilor analizați, sunt prezentate în tabelul 4.3.

Date centralizate în funcție de raportul oxizilor sunt prezentate în tabelul 4.4.

Analizând global corelațiile obținute rezultă următoarele:

- în toate cazurile corelațiile polinomiale de gradul 2 prezintă punct de maxim, coordonatele acestora fiind prezentate în tabelul 4.2;
- domeniile de variație sunt bine delimitate atât la partea superioară cât și inferioară la circa 20% din cazuri toate valorile sunt cuprinse în domeniul de variație iar la alte 45% din cazuri până la 3 valori sunt în afara domeniului de variație;
- atât randamentul de desulfurare cât și cel de dezoxidare variază în limite mari, funcție de compoziția chimică a zgurii și raportul diferiților oxizi;
- pe baza corelațiilor se pot determina limitele de variație pentru componenții principali respectiv rapoartelor dintre oxizii din zgură (CaO , Al_2O_3 , TiO_2) în vederea obținerii de valori superioare mari pentru randamentul de desulfurare cât și cel de dezoxidare.

Tabelul 4.2. Coordonatele punctelor de maxim

Nr. crt.	Oxid/suma/ raport	Figura	Coordonate punct maxim		Proces tehnologic
			x	y	
1.	CaO	4.5	x = 52,721	y = 53,349	Desulfurare
		4.10	x = 51,259	y = 50,674	Dezoxidare
2.	Al ₂ O ₃	4.6	x = 36,487	y = 53,334	Desulfurare
		4.11	x = 37,741	y = 50,839	Dezoxidare
3.	TiO ₂	4.7	x = 5,205	y = 52,815	Desulfurare
		4.12	x = 4,573	y = 50,901	Dezoxidare
4.	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	4.8	x = 41,661	y = 52,340	Desulfurare
		4.13	x = 42,312	y = 48,509	Dezoxidare
5.	CaO+Al ₂ O ₃ +TiO ₂	4.9	x = 94,042	y = 50,803	Desulfurare
		4.14	x = 93,423	y = 54,043	Dezoxidare
6.	CaO/TiO ₂	4.15	x = 9,680	y = 50,803	Desulfurare
		4.19	x = 1,370	y = 54,139	Dezoxidare
7.	CaO/Al ₂ O ₃	4.16	x = 1,451	y = 54,442	Desulfurare
		4.20	x = 12,78	y = 50,811	Dezoxidare
8.	CaO/(Al ₂ O ₃ +TiO ₂)	4.17	x = 1,267	y = 54,138	Desulfurare
		4.21	x = 1,216	y = 49,815	Dezoxidare
9.	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	4.18	x = 6,755	y = 50,787	Desulfurare
		4.22	x = 9,268	y = 51,135	Dezoxidare

Din analiza diagramelor de corelație prezentate în figurile 4.5-4.14, respectiv 4.15-4.22, și a datelor centralizate prezentate în tabelul 4.2, 4.3 și 4.4 rezultă următoarele;

- pentru a obține grad de desulfurare respectiv de dezoxidare cu valori de minim 40%, oxizii trebuie să varieze în limitele: (CaO) = 50 - 54%; (Al₂O₃) = 35,5 - 41%, și (TiO₂) = 3 - 6,25%, deci în limite de variație mai restrânse decât cele prevăzute în cadrul experimentărilor;
- referitor la cei trei oxizi de bază este indicat ca, conținutul acestora să varieze în limitele propuse, dar să fie îndeplinite și condițiile: (Al₂O₃) + (TiO₂) = 41,00 - 43,50%, și (CaO) + (Al₂O₃) + (TiO₂) = 92,4 - 94,75%;
- referitor la parametrul raportul principalilor oxizi (CaO)/(Al₂O₃), (CaO)/(TiO₂) și (Al₂O₃)/(TiO₂), acestea trebuie să varieze în limitele: (CaO)/(Al₂O₃) = 1,23-1,55; (CaO)/(TiO₂) = 9,50-14,00 și (Al₂O₃)/(TiO₂) = 6,00 - 11,2, astfel încât să obținem pentru gradul de desulfurare și respectiv dezoxidare valori de minim 30%;
- referitor la rapoartele prezentate mai sus, este indicat ca acestea să varieze în limitele propuse, dar să fie îndeplinită și condiția:

$$\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) = 1,13 - 1,31$$

Respectarea condițiilor prezentate mai sus este realizabilă din punct de vedere tehnologic și poate asigura pentru η_s , respectiv η_o valori în intervalul 30%-58%.

Tabelul 4.3. Date centralizate în funcție de compoziția chimică

Nr. crt.	Oxidul (suma oxizi)	Fig.	Limitele de variație, %			Coordonate		Domeniu de variație ales pentru oxid	Domeniul rezultat pentru η
			Oxizi	η_s	η_o	maxim	minim		
1.	CaO	4.5		20-57,73	-	52,49;57,73	48;20	50,00-54,00	37,60-57,75
		4.10	48-55	-	15,12-57,69	51,28;57,69	55;15	50 - 54	30,01-57,69
2.	Al ₂ O ₃	4.6		18,25-55,02	-	36,41;55,02	41;18,25	35,5 - 40	30,82-55,02
		4.11	34-41	-	13,18-57,83	37,72;57,83	34;13,18	35,5 - 40	31,56-57,83
3.	TiO ₂	4.7		17,94-54,96	-	5,16;54,96	3;17,94	3,50 - 5,75	31,21-54,96
		4.12	3-6,25	-	11,67-57,68	4,64;57,68	6,25;11,67	3,50 - 5,75	30,02-57,68
4.	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	4.8		20,01-55,01	-	41,66;55,01	44;20,01	41,00 - 43,5	30,01-55,01
		4.13	40-44	-	13,5 - 55,94	42,37;55,94	40;13,5	41,00 - 43,5	31,44-54,94
5.	CaO + Al ₂ O ₃ + TiO ₂	4.9		19,07-55,33	-	93,99;55,33	92;19,07	92,4 - 94,75	30,01-55,33
		4.14	92-95,25	-	20,33-53,03	93,15;53,03	95,25;20,23	92,4 - 94,75	35,9-53,03

Tabelul 4.4. Date centralizate în funcție de raportul oxizilor

Nr. crt.	Oxidul (raport)	Fig.	Limitele de variație, %			Coordonatele punctului		Domeniul de variație ales	Domeniul rezultat pentru η
			Raport	η_s	η_o	maxim	minim		
1.	CaO/TiO ₂	4.15	8,72-16	15,28-55,32	-	10,36;55,32	16;15,28	9,50-14	31,30-55,32
		4.19	-	17,23-55,35	-	12,13;56,35	16;17,23	9,5-14,	32,65-55,35
2.	CaO/Al ₂ O ₃	4.16	1,171-1,618	20,17-56,50	-	1,45;56,50	1,171;20,17	1,23-1,55	31,35-56,50
		4.20	-	19,86-54,14	-	1,37;54,15	1,618;19,86	1,23-1,55	31,54-57,22
3.	CaO/(Al ₂ O ₃ +TiO ₂)	4.17	1,091-1,375	20,42-57,22	-	1,26;57,22	1,091;20,42	1,13-1,31	31,17-57,22
		4.21	-	3,23-53,74	-	1,21;53,74	1,375;3,23	1,13-1,31	30,67-53,74
4.	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	4.18	5,52-13,667	14,37-55,32	-	7,30;55,32	13,667;14,37	6-11,2	32,80-55,32
		4.22	-	10,37-55,80	-	9,33;55,80	13,667;10,37	6-11,2	30,30-55,80

4.3.1.3. Concluzii

Având în vedere rezultatele obținute se pot trage următoarele concluzii:

- amestecurile mecanice pe bază de var, alumină și oxid de titan, respectiv zgura rezultată din topirea acestora, asigură condiții favorabile rafinării oțelului în oala de turnare prin așa cunoscuta metodă „tratarea cu zgură sintetică”;
- realizarea unui amestec mecanic cu valori pentru oxizi (respectiv suma oxizilor) în limitele din vecinătatea punctului de maxim, conduce la obținerea de valori superioare pentru η_S , respectiv η_O ;
- în cazul variației rapoartelor oxizilor în vecinătatea punctului de maxim, există posibilitatea obținerii pentru η_S , respectiv η_O valori apropiate de limita superioară;
- rezultatele obținute conduc la ideea continuării experimentărilor cu utilizarea în componența amestecului mecanic a zgurii rezultate la producerea ferotitanului.

Experimentările în fază de laborator vor continua cu scopul de a determina cantitatea optimă de zgură (kg/tonă oțel lichid), precum și durata de tratament pentru a obține cele mai bune rezultate din punct de vedere al rafinării.

4.3.2. Prelucrarea rezultatelor în programul Matlab

Prelucrarea datelor experimentale în acest program s-a efectuat cu scopul de a obține corelație dublă de gradul II între randamentul de desulfurare, respectiv dezoxidare și principalii oxizi ((CaO) și (Al₂O₃)) din zgura sintetică cu caracter desulfurant și dezoxidant.

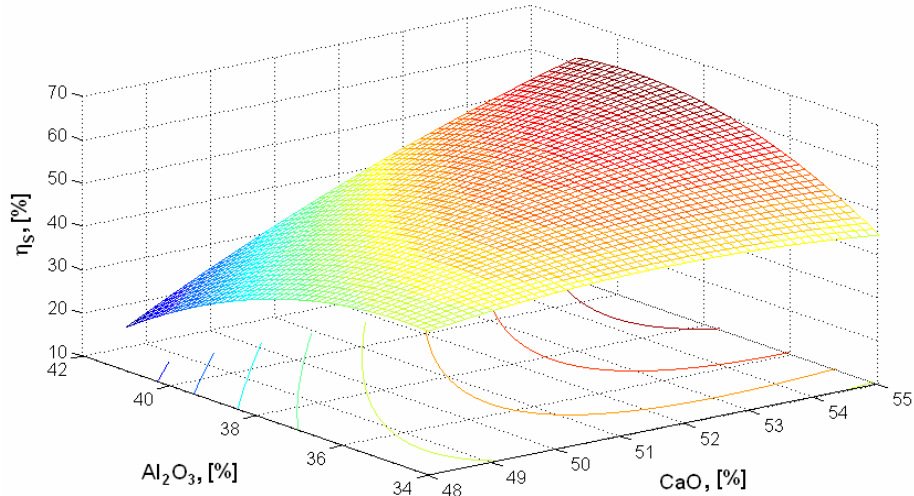
4.3.2.1. Stabilirea corelațiilor sub formă analitică și grafică

Am luat în studiu cei mai reprezentativi componenți ai zgurilor de rafinare, respectiv oxidul de calciu (CaO) și de aluminiu (Al₂O₃).

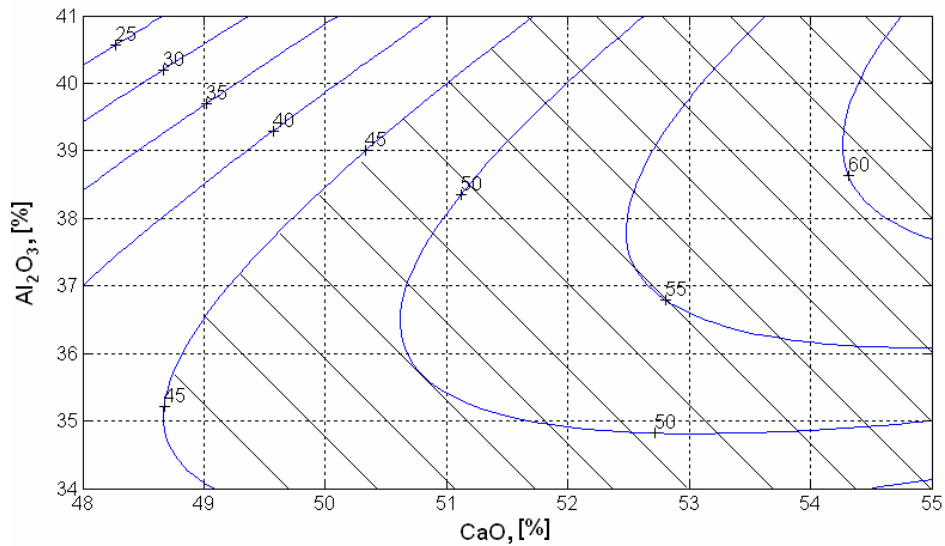
Suprafețele de regresie și curbele de contur obținute sunt prezentate în figurile 4.23 – 4.24.

$$\eta_s = -0,26188(\%CaO)^2 - 0,56688(\%Al_2O_3)^2 + 0,8167(\%CaO)(\%Al_2O_3) - 0,6495(\%CaO) \quad (4.1)$$

- coeficientul de corelație: $R = 0,9517$;
- abaterea de la suprafața de regresie: $S = 6,0012$
- coordonate punct de maxim: $(CaO) = 58,2341\%$; $(Al_2O_3) = 39,731\%$;
 $\eta_s = 63,824\%$



a) - suprafață de regresie

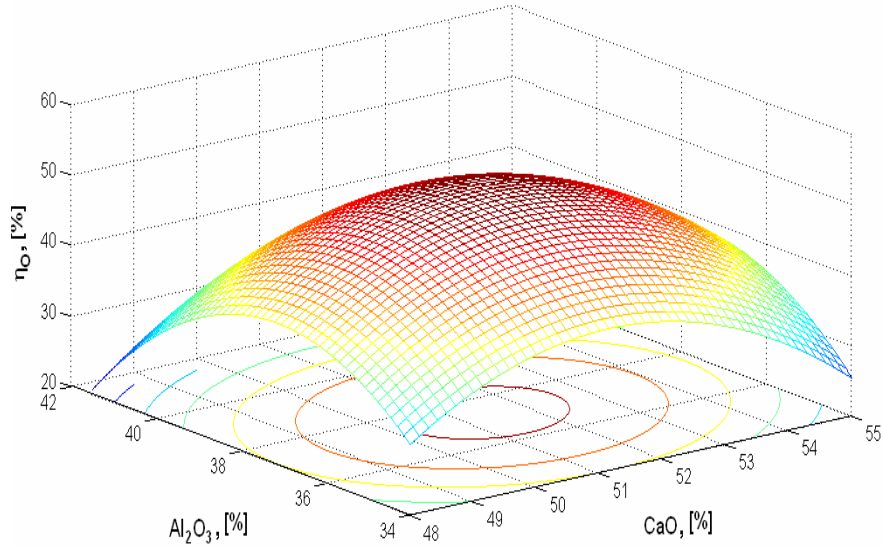


b) - curbe de nivel

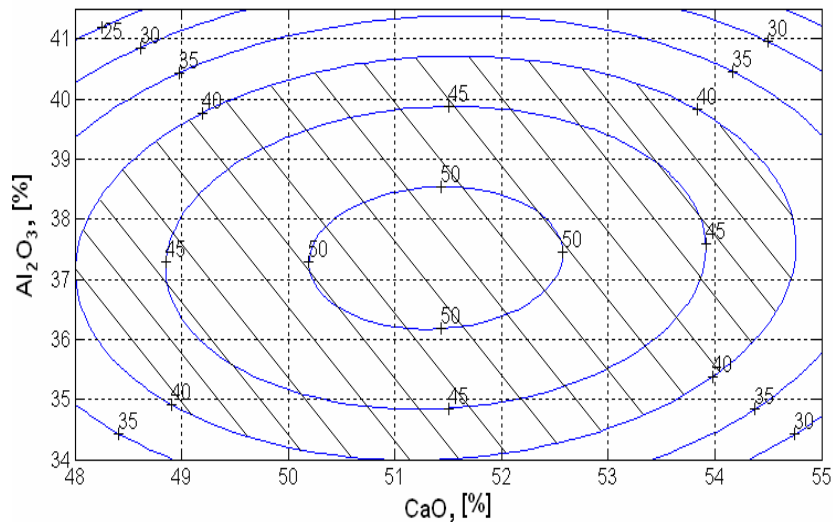
Fig.4.23. Corelația $\eta_s = f((CaO), (Al_2O_3))$

$$\eta_0 = -10(\%CaO)^2 - 10(\%Al_2O_3)^2 + (\%CaO)(\%Al_2O_3) + 985(\%CaO) + 692(\%Al_2O_3) - 3770,2 \quad (4.2)$$

- coeficientul de corelație: $R = 0,97111$;
- abaterea de la suprafața de regresie: $S = 5,7006$
- coordonate punct de maxim : $(CaO) = 55,5051\%$; $(Al_2O_3) = 37,484\%$;
 $\eta_0 = 56,431\%$



a) - suprafață de regresie



b) - curbe de nivel

Fig.4.24. Corelația $\eta_0 = f((CaO), (Al_2O_3))$

4.3.2.2. Analiza tehnologică a rezultatelor

Din reprezentarea grafică, din figurile 4.23 și 4.24, a celor două corelații (4.1) și (4.2) se constată că pentru prima corelație punctul de maxim nu este situat în intervalul tehnologic de variație a parametrilor (%CaO) și (%Al₂O₃), iar pentru a doua corelație punctul de maxim este situat în intervalul de variație a parametrilor menționați anterior.

Din analiza tehnologică a rezultatelor obținute, se constată că pentru a realiza un randament de desulfurare, respectiv de dezoxidare mai mare decât cel mediu ($\eta_S = 42,2783\%$ și $\eta_O = 39,922\%$), valorile pentru parametrii independenți trebuie să se situeze în domeniul hașurat.

Din figura 4.23 se observă că pentru conținut de (% CaO) în limitele studiate (48 – 56%) se pot obține pentru η_S valori mai mari decât media, cu condiția ca odată cu creșterea oxidului de calciu să crească și oxidul de aluminiu.

La concentrații de CaO și Al₂O₃ spre limita maximă se pot obține valori pentru η_S cu cca. 10% mai mari decât cele realizate în cadrul experimentărilor.

Domeniul de variație a conținutului de (% CaO), respectiv de (%Al₂O₃), este puțin mai extins decât cel indicat și de literatura de specialitate [11].

Referitor la randamentul de îndepărtare a oxigenului din figura 4.24 se constată la fel ca și în cazul anterior, că se pot obține pentru acesta valori mai mari decât cea medie ($\eta_O = 39,922\%$) pentru orice conținut de (%CaO) în limitele de variație luate în considerație în cadrul experimentărilor și pentru (%Al₂O₃) limite de variație în intervalul luat în considerație în cadrul experimentărilor, cu condiția de a lua în considerație și conținutul de (%CaO).

4.3.2.3. Concluzii

Din analiza tehnologică a rezultatelor obținute pe baza experimentărilor efectuate și din prelucrarea datelor experimentale rezultă următoarele concluzii:

- zgurile sintetice utilizate în cadrul experimentărilor efectuate desulfurează și dezoxidează avansat baia metalică cu condiția menținerii compoziției chimice a zgurii în limitele propuse;
- se confirmă faptul considerat de mai mulți cercetători [4, 11,], că cei doi componenți ai zgurii sintetice au influență puternică asupra desulfurării și dezoxidării.

4.4. Influența adaosului specific de zgură și duratei tratamentului asupra randamentului de desulfurare și dezoxidare a oțelului

După cum s-a prezentat anterior, eficiența tratării oțelului cu zguri sintetice depinde și de durata tratamentului și a adaosului specific de zgură sintetică lichidă sau solidă (kg/t), respectiv de amestecul reducător pentru formarea zgurii. De precizat pe de o parte, faptul că în prezent în majoritatea oțelăriilor se lucrează cu amestec mecanic reducător, iar pe de altă parte faptul că acest lucru este posibil, fără o supraîncălzire a oțelului în cuptor, ca urmare a echipării oțelăriilor cu instalații tip L.F., în unele cazuri V.A.D. Echiparea oțelăriilor cu instalațiile menționate nu limitează timpul de tratament, deoarece acestea permit reglarea temperaturii cu încădrarea acestora în limitele tehnologice impuse.

4.4.1. Prelucrarea rezultatelor în programul Excel

Datele obținute la experimentările prezentate anterior, împreună cu alte date complementare obținute de la șarje elaborate în aceleași condiții, cu accent deosebit pe adaosul specific de amestec reducător și a duratei tratamentului, au fost prelucrate în programul EXCEL, cu scopul de a obține influența duratei tratamentului cu zgură sintetică și a adaosului specific de amestec reducător asupra randamentului de desulfurare, respectiv dezoxidare, pentru diferite conținuturi de CaO în zguri (respectiv diferite compoziții chimice).

4.4.1.1. Stabilirea corelațiilor sub formă analitică și grafică

În continuare se prezintă sub formă analitică și grafică a rezultatelor obținute în urma prelucrării datelor pentru obținerea corelațiilor simple.

Menționez că prezint doar corelațiile polinomiale de gradul II, având în vedere valorile pentru coeficientul de corelație și complexitatea ecuațiilor în figurile 4.25- 4.28.

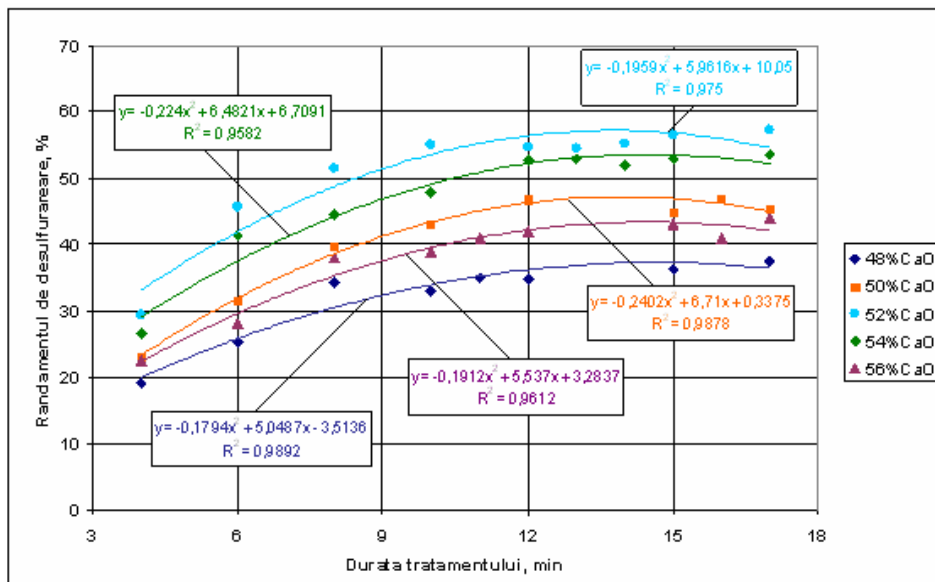


Fig.4.25. Influența duratei tratamentului asupra randamentului de desulfurare

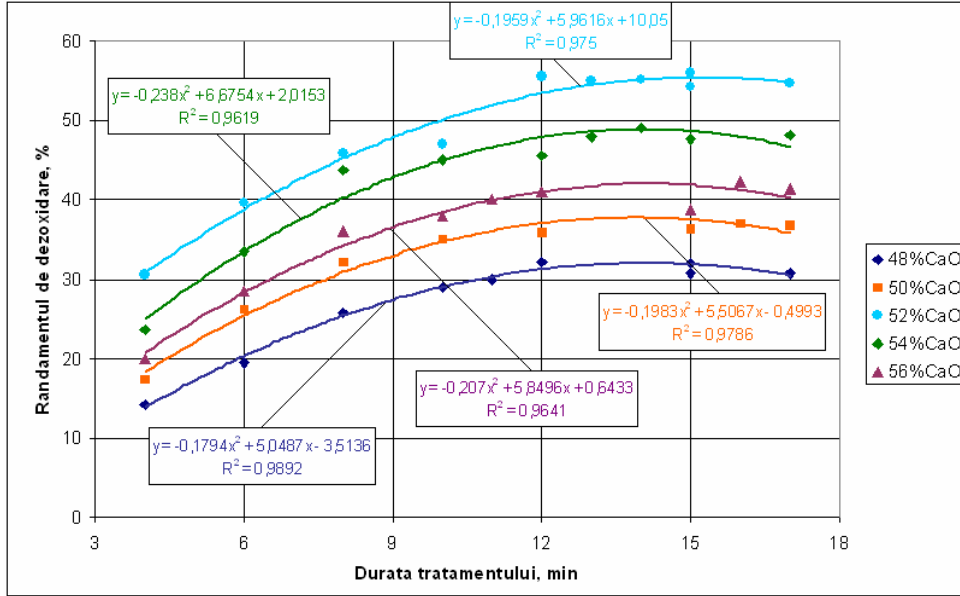


Fig.4.26. Influența duratei tratamentului asupra randamentului de deoxidare

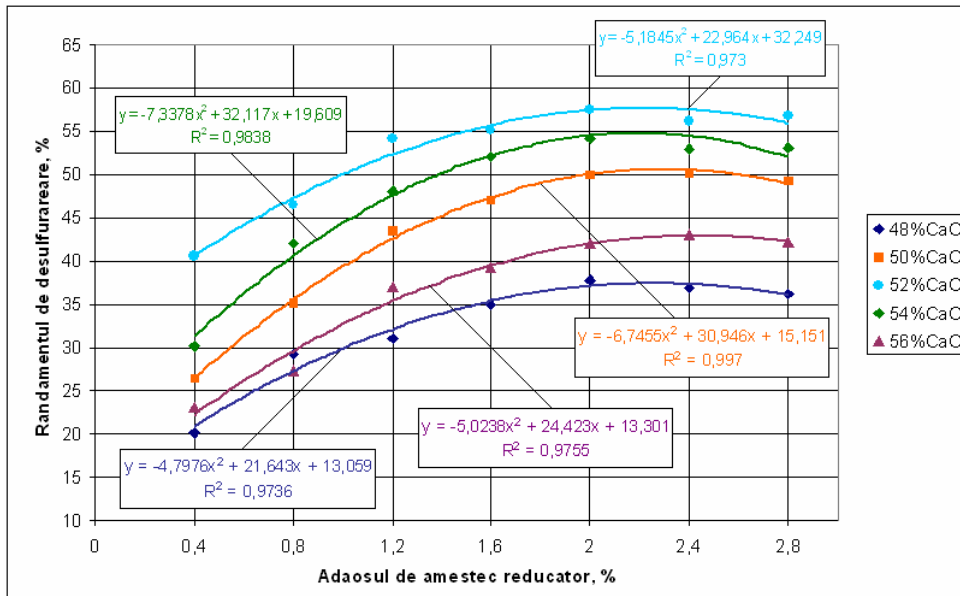


Fig.4.27. Influența adaosului de amestec reducător asupra randamentului de desulfurare

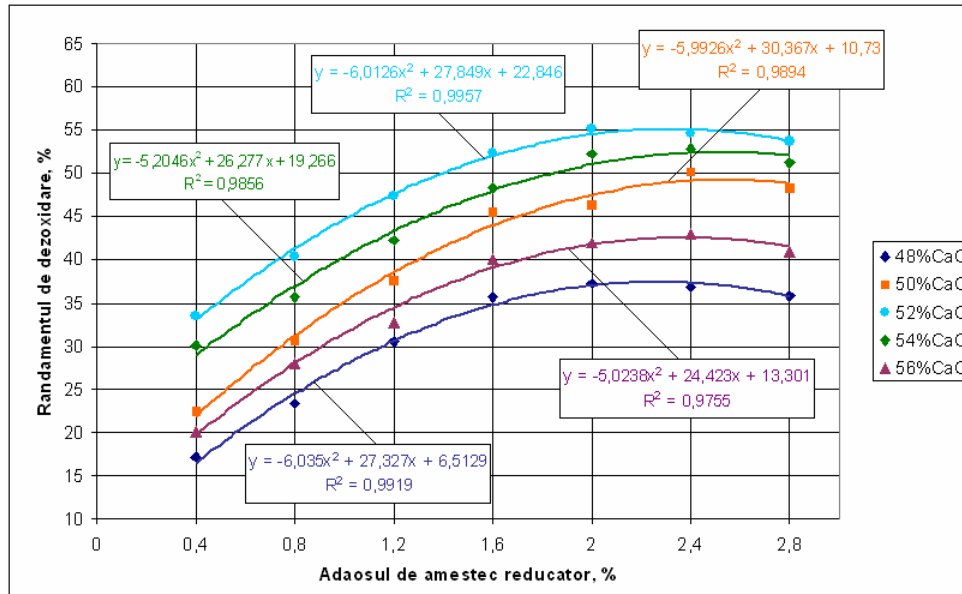


Fig.4.28. Influența adaosului de amestec reducător asupra randamentului de dezoxidare

4.4.1.2. Analiza tehnologică a rezultatelor

În tabelul 4.5. se prezintă centralizat, pentru diferite conținuturi de CaO în zguri, coordonatele punctelor de maxim.

Analizând global corelațiile obținute rezultă următoarele:

- în cazurile analizate, am luat în studiu corelațiile polinomiale de gradul 2, considerând că sunt cele mai reprezentative, acestea prezentând punct de maxim, coordonatele acestora fiind prezentate în tabelul 4.5;
- atât randamentul de desulfurare cât și cel de dezoxidare crește cu creșterea duratei de tratament cu zgură sintetică, și de asemenea cu creșterea adaosului specific de amestec reducător pentru formarea zgurii sintetice;
- în toate cazurile pentru fiecare corelație se obține un punct de maxim, care are coordonatele în limitele tehnologice de variație a parametrilor analizați;
- referitor la durata tratamentului se constata că cele mai bune valori pentru randamentul de desulfurare, respectiv dezoxidare se obțin dacă durata acestei operații tehnologice este cuprinsă între 13,75-15,25 min (interval în care se ating valorile maxime pentru randament: (13,973; 56,959) pentru η_s și (15,216; 55,406) pentru η_o);
- la aceeași durată a tratamentului, valoarea randamentului de desulfurare, respectiv dezoxidare este influențată și de conținutul de (CaO) din zgură, astfel; cele mai bune valori se obțin pentru 52% (CaO), urmat de 54% (CaO) și cele mai scăzute valori pentru 48% (CaO);

- în privința adaosului de amestec reducător (g/kg de oțel) se constată că cele mai bune valori pentru randamentul de desulfurare, respectiv dezoxidare se obțin dacă acesta este cuprins în limitele 20-25g/kg (2 – 2,5%), interval în care se atinge valoarea maximă pentru randament;
- la același adaos de reducător, valoarea randamentului de desulfurare, respectiv dezoxidare este influențată și de conținutul de CaO din zgură, astfel: cele mai bune valori se obțin pentru (CaO) = 52%, urmat de (CaO) = 54% și valori mai scăzute pentru (CaO) = 48%.

Respectarea condițiilor prezentate mai sus este realizabilă din punct de vedere tehnologic și poate asigura pentru η_s , respectiv η_o valori în intervalul 30 - 58%.

Tabel 4.5. Coordonatele punctelor de maxim

Nr. crt.	Figura	%CaO	Coordonate punct maxim		Proces tehnologic
			x	y	
1.	4.25	48	14,889	37,209	Desulfurare
		50	14,280	46,793	Desulfurare
		52	13,973	56,959	Desulfurare
		54	14,844	53,432	Desulfurare
		56	14,724	43,231	Desulfurare
2.	4.26	48	14,071	32,007	Dezoxidare
		50	13,885	37,730	Dezoxidare
		52	15,216	55,406	Dezoxidare
		54	14,024	48,823	Dezoxidare
		56	14,129	41,969	Dezoxidare
3.	4.27	48	2,256	37,468	Desulfurare
		50	2,294	50,643	Desulfurare
		52	2,215	57,678	Desulfurare
		54	2,188	54,752	Desulfurare
		56	2,431	42,984	Desulfurare
4.	4.28	48	2,264	37,448	Dezoxidare
		50	2,534	49,201	Dezoxidare
		52	2,316	55,094	Dezoxidare
		54	2,524	52,433	Dezoxidare
		56	2,374	42,570	Dezoxidare

4.4.1.3. Concluzii

Având în vedere rezultatele obținute se pot trage următoarele concluzii:

- amestecurile mecanice pe bază de var, alumină și oxid de titan, respectiv zgura rezultată din topirea acestora, asigură condiții favorabile rafinării oțelului în oala de turnare prin așa cunoscuta metodă „tratarea cu zgură sintetică”;
- realizarea unui amestec mecanic cu valori pentru oxizi (respectiv suma oxizilor) în limitele din vecinătatea punctului de maxim, conduce la obținerea de valori superioare pentru η_S , respectiv η_O ;
- în cazul variației rapoartelor oxizilor în vecinătatea punctului de maxim, există posibilitatea obținerii pentru η_S , respectiv η_O valori apropiate de limita superioară;
- rezultatele obținute conduc la ideea continuării experimentărilor cu utilizarea în componența amestecului mecanic a zgurii rezultate la producerea ferotitanului și după unele date din literatura de specialitate a amestecului reducător cu conținut de oxizi de vanadiu și conținut mai ridicat de oxid de magneziu.

Experimentările în fază de laborator vor continua cu scopul de a determina cantitatea optimă de zgură (kg/tonă oțel lichid), precum și durata de tratament pentru a obține cele mai bune rezultate din punct de vedere al rafinării.

4.4.2. Prelucrarea rezultatelor în programul Matlab

4.4.2.1. Stabilirea corelațiilor sub formă analitică și grafică

Datele prelucrate în programul Excel au fost prelucrate și în programul Matlab în vederea obținerii corelațiilor duble, de gradul 1, 2, 3 și 4, rezultatele obținute fiind prezentate în figurile 4.29 - 4.44. După prezentarea rezultatelor obținute se va efectua o analiză tehnologică a acestora.

Ecuatiile suprafețelor de regresie $\eta_S = f(t, (\%CaO))$

Limite de variație: $t = 4 - 17\text{min}$; $(CaO) = 48 - 56\%$; $\eta_S = 20,15 - 57,50\%$

Valori medii și dispersii:

$t = 10,875\text{min}$; $D_t = 4,3999$; $(CaO) = 52,99\%$; $D_{(\%CaO)} = 2,8284$;

$\eta_S = 42,2783\%$; $D_{\eta_S} = 10,1652$

$$\eta_S = 1,2709 \cdot t + 0,64125(\%CaO) - 4,3978 \quad (4.3)$$

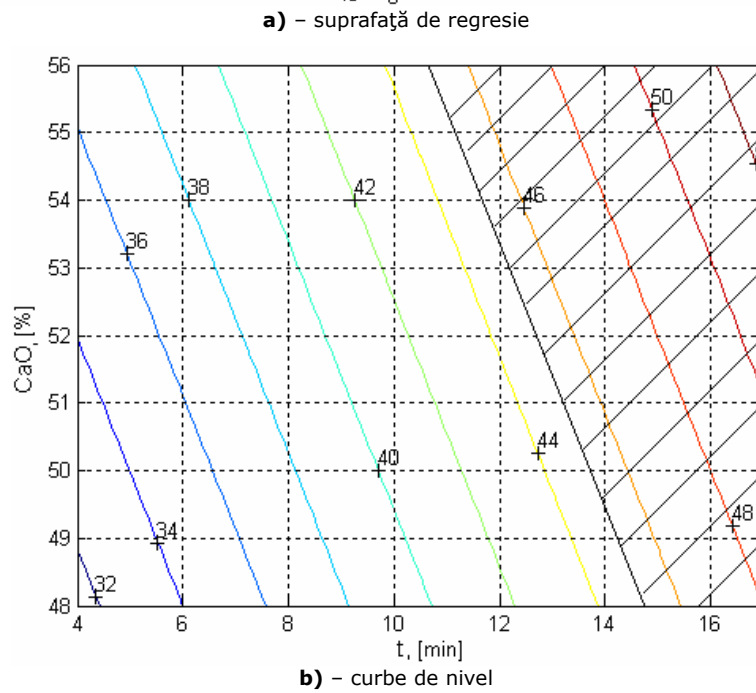
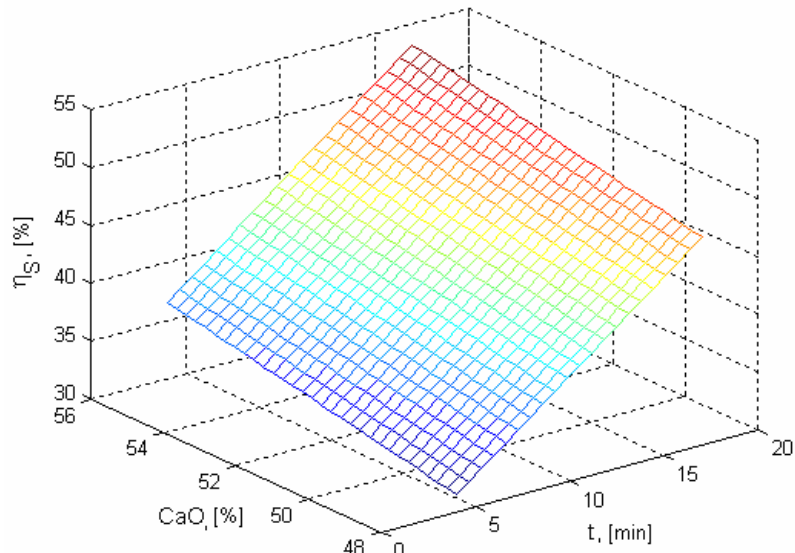
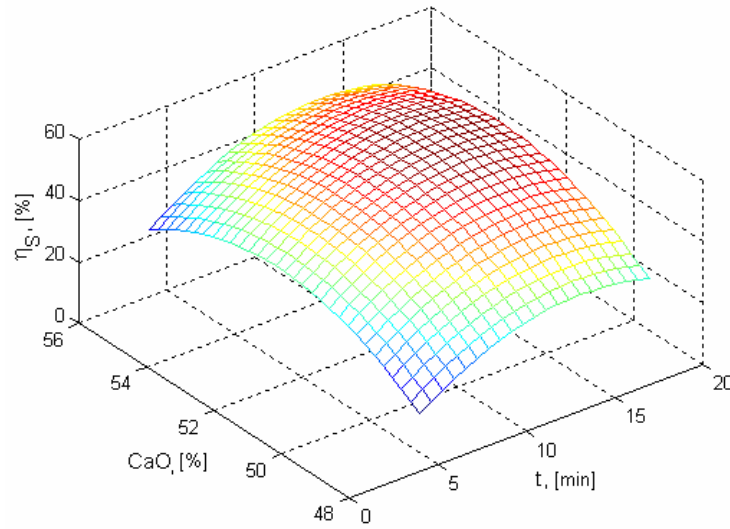


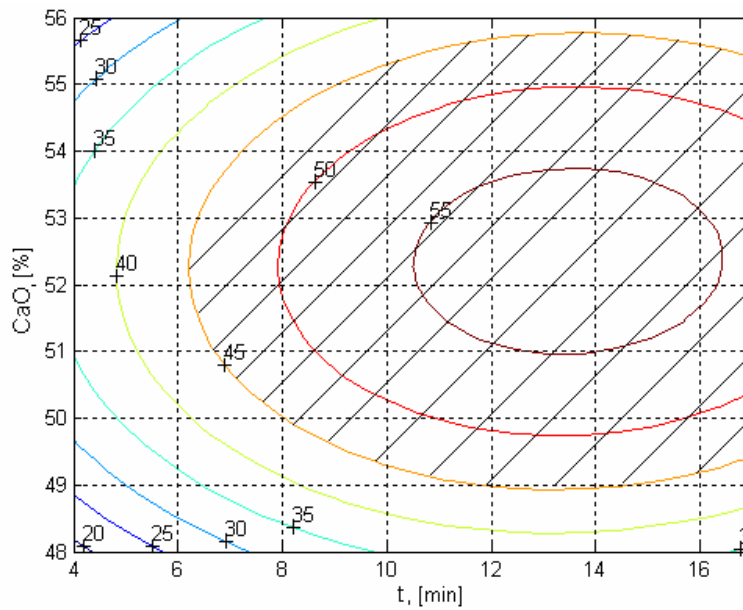
Fig.4.29. Corelația $\eta_S = f(\text{ timpul de tratament - } t \text{ și } (\%CaO))$ - gradul 1

Coeficientul de corelație $R1 = 0,5929$; Abatere $S1 = 7,9847$

$$\eta_S = -0,22746 \cdot t^2 + 0,031692 \cdot t \cdot (\%CaO) - 1,026(\%CaO)^2 + 4,4689 \cdot t + 06,9987(\%CaO) - 2773,9207 \quad (4.4)$$



a) – suprafață de regresie

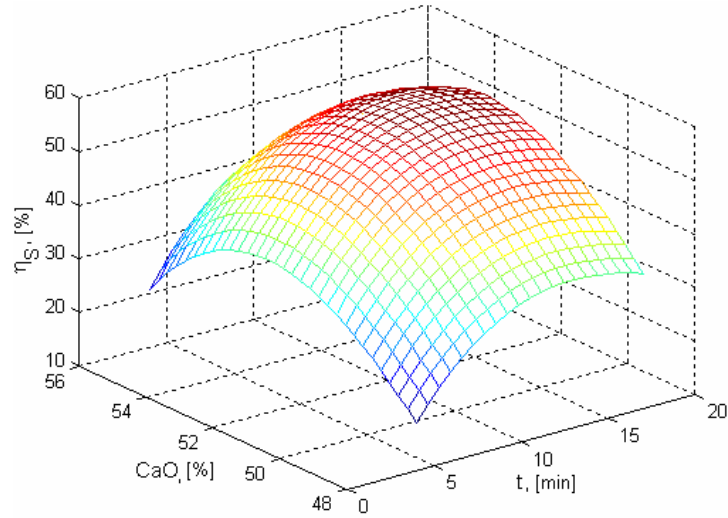


b) – curbe de nivel

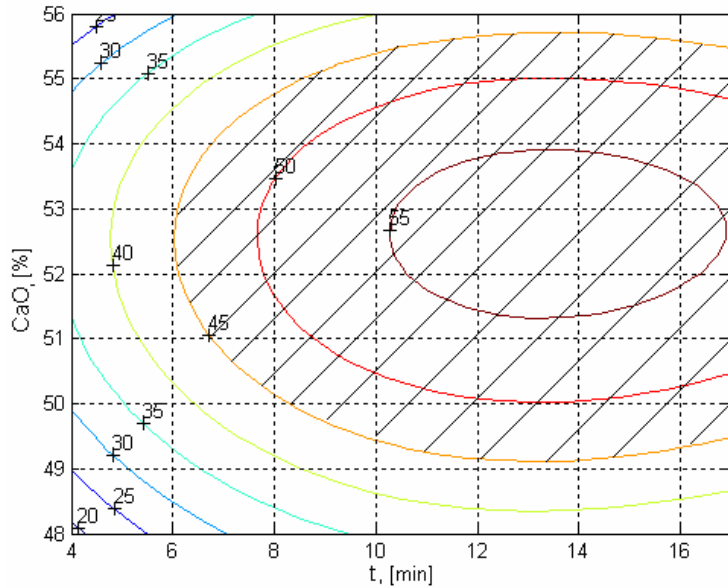
Fig.4.30. Corelația $\eta_S = f(\text{timpul de tratament} - t \text{ și } (\%CaO))$ – gradul 2

Coeficientul de corelație $R^2 = 0,9831$; Abatere $S^2 = 1,8149$
 Punct de maxim: $(CaO) = 52,3502 \%$; $t = 13,6208 \text{ min}$; $\eta_S = 57,2309 \%$

$$\eta_S = 0,0063704 \cdot t^3 - 0,0020245 \cdot t^2 \cdot (\%CaO) - 0,00039606 \cdot t (\%CaO)^2 - 0,047591 (\%CaO)^3 - 0,32292 \cdot t^2 + 0,11601 \cdot t (\%CaO) + 6,4025 (\%CaO)^2 + 3,0589 \cdot t - 279,0518 (\%CaO) + 3900,4277 \quad (4.5)$$



a) – suprafață de regresie

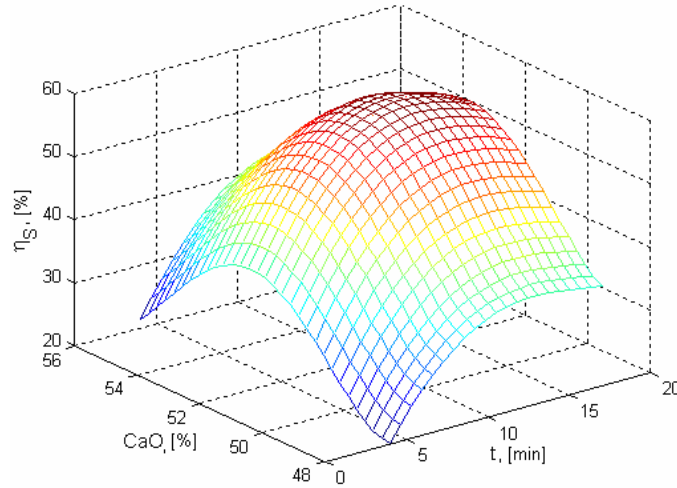


b) – curbe de nivel

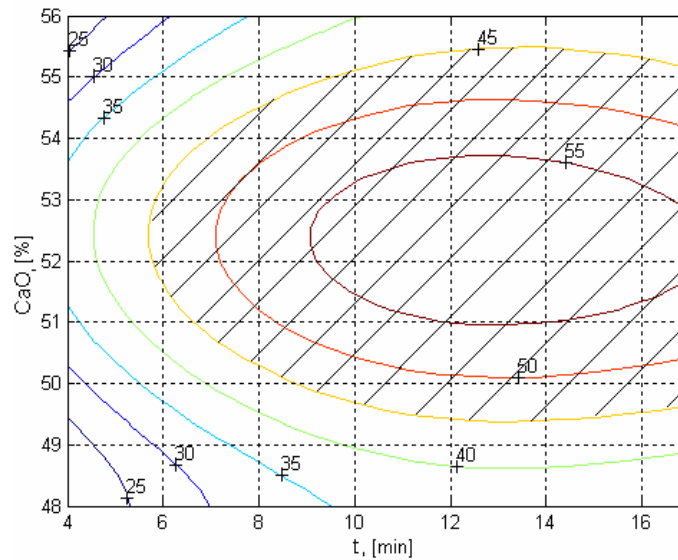
Fig.4.31. Corelația $\eta_S = f(\text{timpul de tratament} - t \text{ și } \%CaO)$ – gradul 3

Coeficientul de corelație $R3 = 0,9859$; Abatere $S3 = 1,6588$
 Punct de maxim: $(CaO) = 52,3912 \%$; $t = 13,7103 \text{ min}$; $\eta_S = 57,1023 \%$

$$\eta_S = 0,00045107 \cdot t^4 \cdot 0,0001546 \cdot t^3 \cdot (\%CaO) + 0,0032853 \cdot t^2 \cdot (\%CaO)^2 + 0,0064671 \cdot t \cdot (\%CaO)^3 + 0,044567 (\%CaO)^4 - 0,0044699 \cdot t^3 - 0,33882 \cdot t^2 (\%CaO)^2 - 1,0792 \cdot t \cdot (\%CaO)^2 - 9,3879 (\%CaO)^3 + 8,5575 \cdot t^2 + 59,722 \cdot t (\%CaO) + 739,9482 (\%CaO)^2 - 1089,6433 \cdot t - 25864,4107 (\%CaO) + 338292,8634 \quad (4.6)$$



a) – suprafață de regresie



b) – curbe de nivel

Fig.4.32. Corelația $\eta_S = f(\text{ timpul de tratament } - t \text{ și } (\%CaO))$ – gradul 4

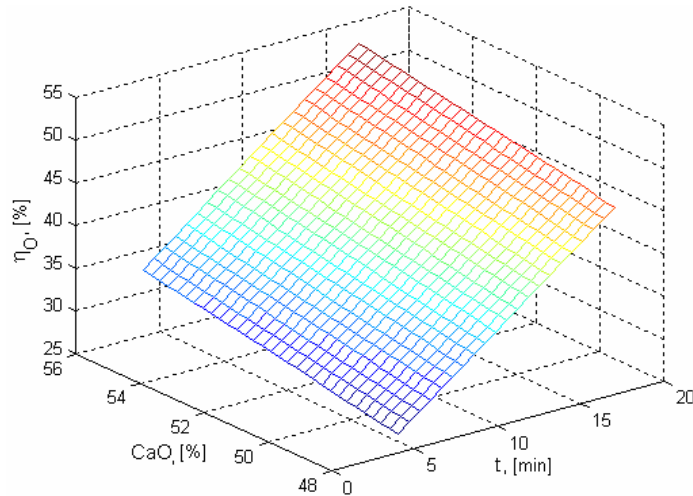
Coeficientul de corelație $R4 = 0,9916$; Abatere $S4 = 1,2792$
 Punct de maxim: $(CaO) = 52,7022 \%$; $t = 13,8053 \text{ min}$; $\eta_S = 57,8729 \%$

Ecuțiile suprafețelor de regresie $\eta_0 = f(t, (\%CaO))$

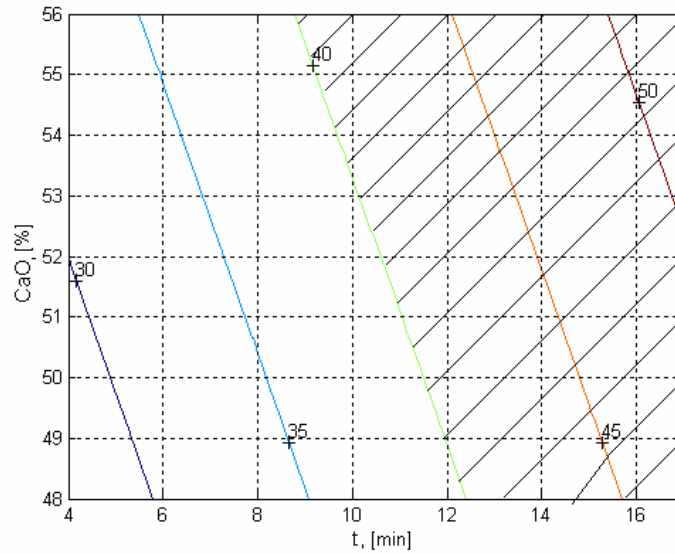
Limite de variație: $t = 4 - 17\text{min}$; $(CaO) = 48 - 56\%$; $\eta_0 = 20,15 - 57,50\%$

Valori medii și dispersii:
 $t = 10,875\text{ min}$; $D_t = 4,3999$; $(CaO) = 52,99\%$; $D_{(\%CaO)} = 2,8284$;
 $\eta_0 = 42,2783\%$; $D_{\eta_0} = 10,1652$

$$\eta_0 = 1,5146 \cdot t + 0,68244(\%CaO) - 11,5265 \quad (4.7)$$



a) – suprafață de regresie

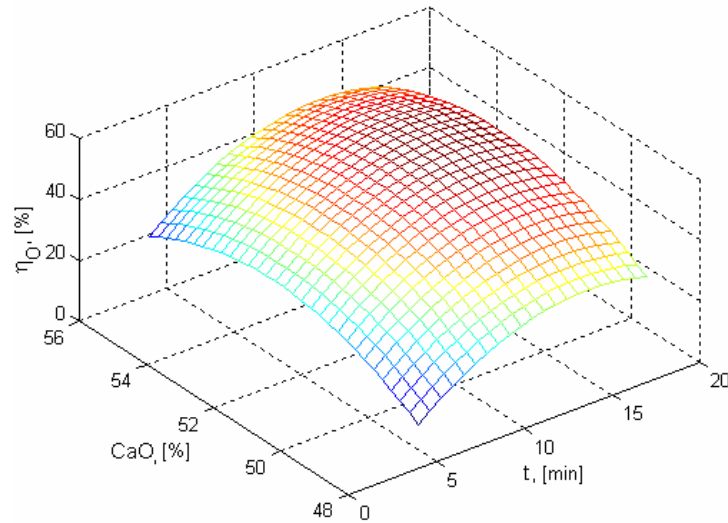


b) – curbe de nivel

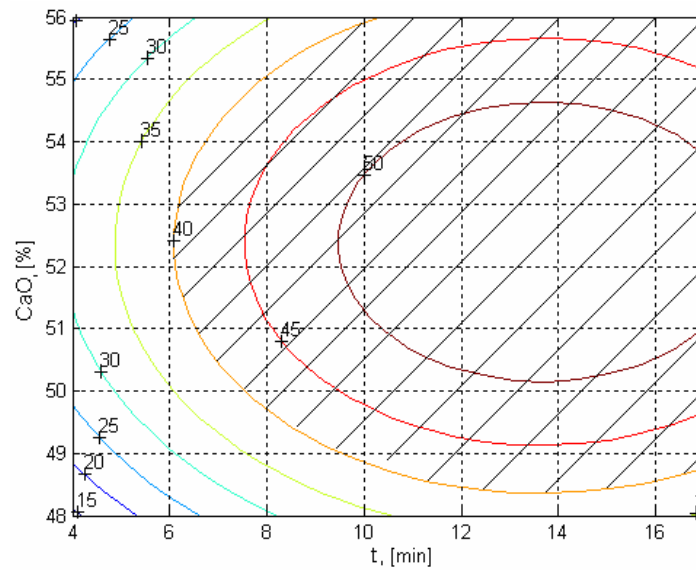
Fig.4.33. Corelația $\eta_0 = f(\text{ timpul de tratament } - t \text{ și } (\%CaO))$ – gradul 1

Coefficientul de corelație $R1 = 0,6870$; Abaterea $S1 = 7,3377$

$$\eta_0 = 1,5146 \cdot t + 0,68244(\%CaO) - 11,5265 - 0,25023 \cdot t^2 + 0,0054104 \cdot t \cdot (\%CaO) - 0,88623(\%CaO)^2 + 6,5644 \cdot t + 92,7913(\%CaO) - 2421,2752 \quad (4.8)$$



a) – suprafață de regresie

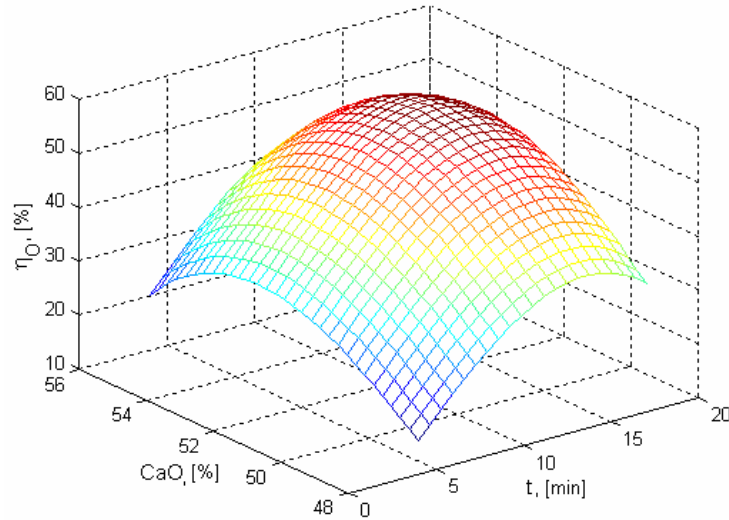


b) – curbe de nivel

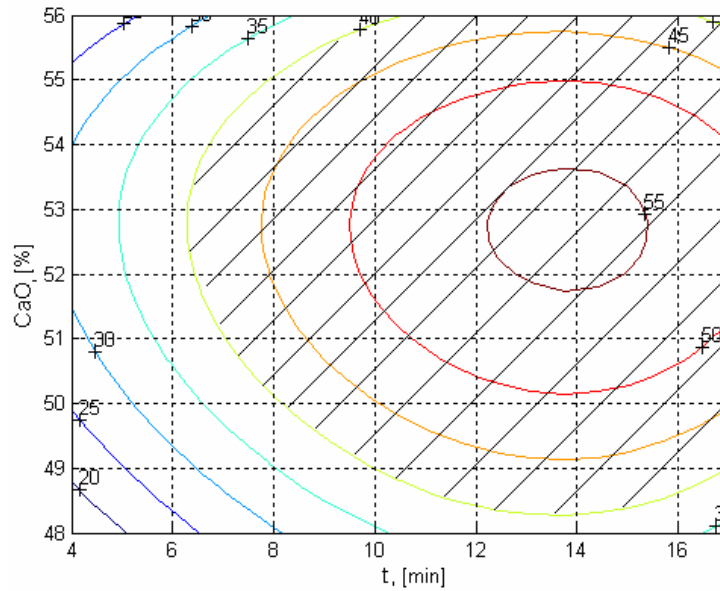
Fig.4.34. Corelația $\eta_0 = f(\text{timpul de tratament} - t \text{ și } (\%CaO))$ – gradul 2

Coeficientul de corelație $R^2 = 0,9865$; Abatere $S^2 = 1,6550$
 Punct de maxim: $(CaO) = 52,3352 \%$; $t = 13,8621 \text{ min}$; $\eta_0 = 56,2411 \%$

$$\eta_o = -0,010781 \cdot t^3 - 0,00017905 \cdot t^2 \cdot (\%CaO) - 0,013545 \cdot t \cdot (\%CaO)^2 - 0,051146 (\%CaO)^3 + 0,098786 \cdot t^2 + 1,4179 \cdot t \cdot (\%CaO) + 7,2398 (\%CaO)^2 - 33,3687 \cdot t - 336,7448 (\%CaO) + 5140,8894 \quad (4.9)$$



a) - suprafață de regresie

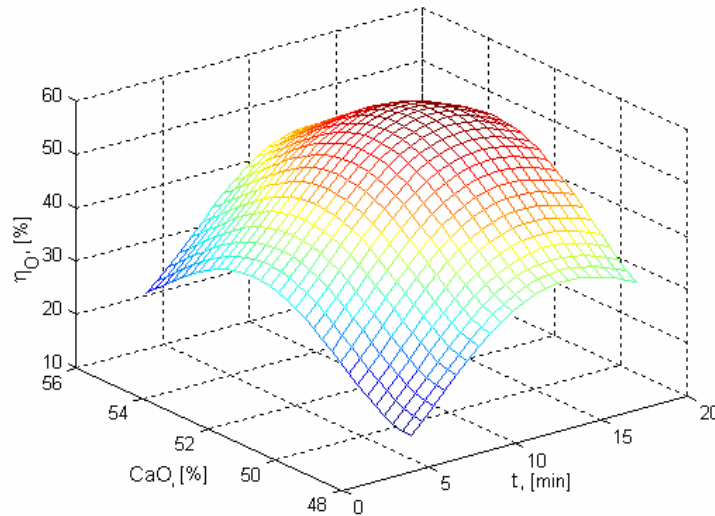


b) - curbe de nivel

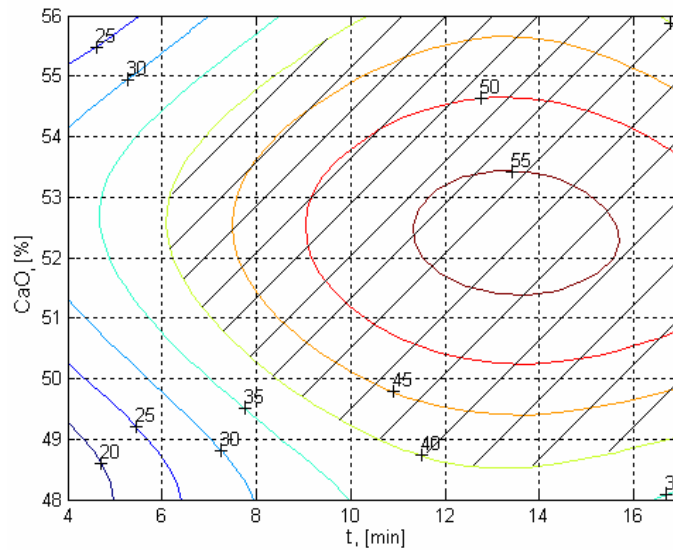
Fig.4.35. Corelația $\eta_o = f(\text{timpul de tratament} - t \text{ și } (\%CaO))$ - gradul 3

Coefficientul de corelație $R^2 = 0,9865$; Abatere $S_2 = 1,6550$
 Punct de maxim: $(CaO) = 52,3352 \%$; $t = 13,8621 \text{ min}$; $\eta_o = 56,2411 \%$

$$\begin{aligned} \eta_o = & 0,0016473 \cdot t^4 - 0,00132 \cdot t^3 \cdot (\%CaO) + 0,00032155 \cdot t^2 \cdot (\%CaO)^2 + \\ & + 0,0075041 \cdot t \cdot (\%CaO)^3 + 0,0333008 (\%CaO)^4 - 0,011087 \cdot t^3 + 0,0079734 \cdot t^2 \cdot \\ & \cdot (\%CaO)^2 - 1,191 \cdot t \cdot (\%CaO)^2 - 6,9984 (\%CaO)^3 - 0,18727 \cdot t^2 + 62,5076 \cdot t \cdot \\ & \cdot (\%CaO) + 554,9339 (\%CaO)^2 - 1087,2214 t - 19503,508 (\%CaO) + 256355,4989 \end{aligned} \quad (4.10)$$



a) – suprafață de regresie



b) – curbe de nivel

Fig.4.36. Corelația $\eta_o = f$ (timpul de tratament – t și (%CaO)) – gradul 4

Coeficientul de corelație $R4 = 0,9952$; Abatere $S4 = 0,9921$
 Punct de maxim: (CaO) = 52,7431 %; t = 13,7103 min; $\eta_o = 56,6213$ %

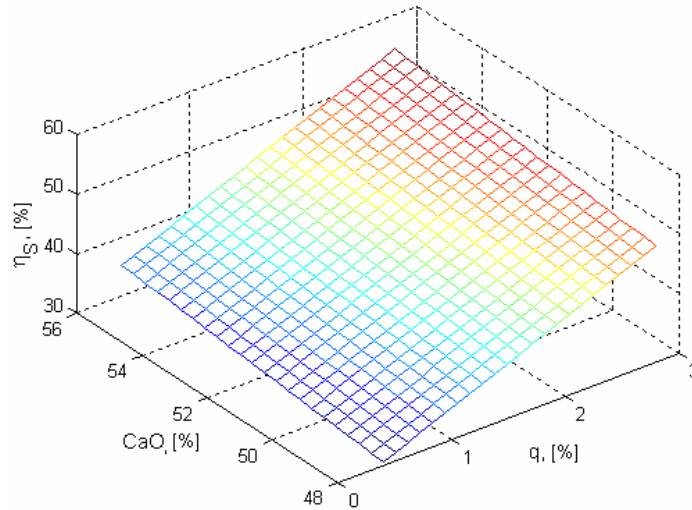
Ecuțiile suprafețelor de regresie $\eta_S = f(q, (\%CaO))$

Limite de variație; $q = 0,400 - 2,8\%$; $(CaO) = 48 - 56\%$; $\eta_S = 20,15 - 57,50\%$

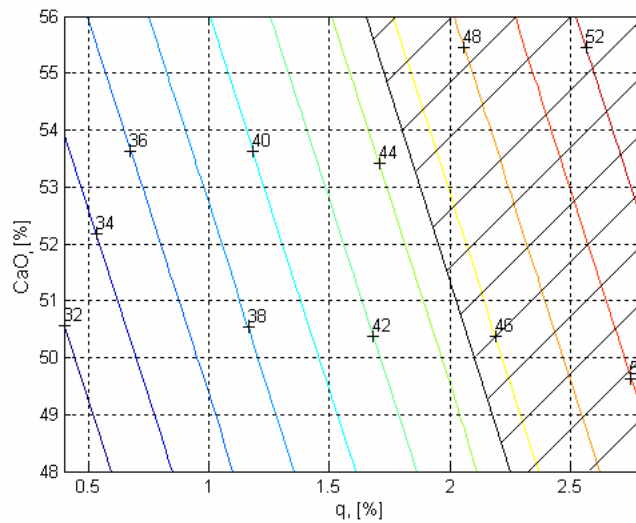
Valori medii și dispersii;

$q = 1,5943\%$; $D_q = 0,7921$; $(CaO) = 52,99\%$; $D_{(\%CaO)} = 2,8284$;
 $\eta_S = 42,2783\%$; $D_{\eta_S} = 10,1652$

$$\eta_S = 7,9045 \cdot q + 0,5967(\%CaO) - 1,3523 \quad (4.11)$$



a) - suprafață de regresie

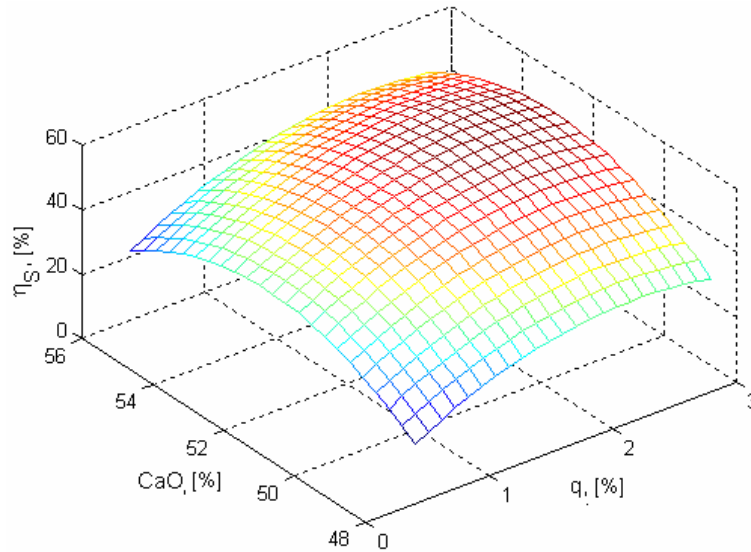


b) - curbe de nivel

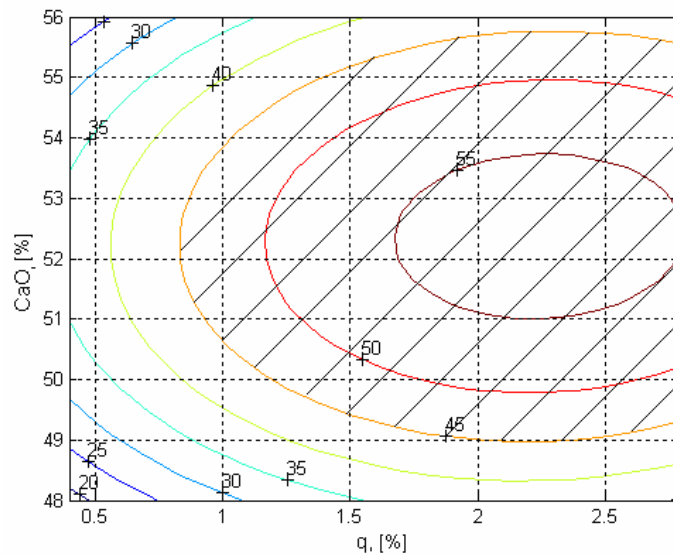
Fig.4.37. Corelația $\eta_S = f(\text{adaosul de amestec reductor} - q \text{ și } (\%CaO))$ - gradul 1

Coeficientul de corelație $R1 = 0,6395$; Abatere $S1 = 7,8145$

$$\eta_S = -6,0301 \cdot q^2 + 0,20637 \cdot q \cdot (\%CaO) - 1,0365(\%CaO)^2 + 16,2102 \cdot q + 108,1063(\%CaO) - 2792,0353 \quad (4.12)$$



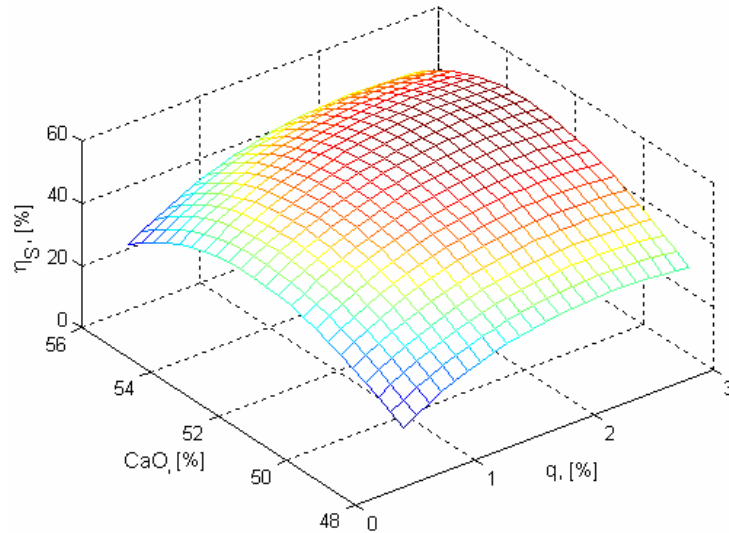
a) - suprafață de regresie



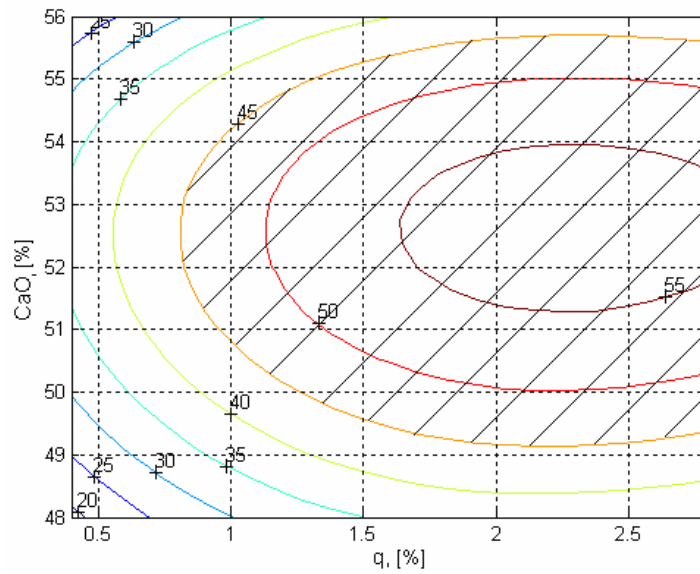
b) - curbe de nivel

Fig.4.38. Corelația $\eta_S = f(\text{adaosul de amestec reducător} - q \text{ și } (\%CaO))$ - gradul 2Coeficientul de corelație $R^2 = 0,822$;Abatere $S_2 = 1,9110$ Punct de maxim: $(CaO) = 52,4441 \%$; $q = 2,2502 \%$; $\eta_S = 57,3684 \%$

$$\begin{aligned} \eta_S = & 0,7505 \cdot q^3 - 0,02503 \cdot q^2 \cdot (\%CaO) - 0,019234 \cdot q \cdot (\%CaO)^2 - \\ & - 0,050357 (\%CaO)^3 - 8,2814 \cdot q^2 + 2,2733 \cdot q \cdot (\%CaO) + \\ & + 6,8522 (\%CaO)^2 - 34,3192 \cdot q - 303,169 (\%CaO) + 4341,9126 \end{aligned} \quad (4.13)$$



a) – suprafață de regresie

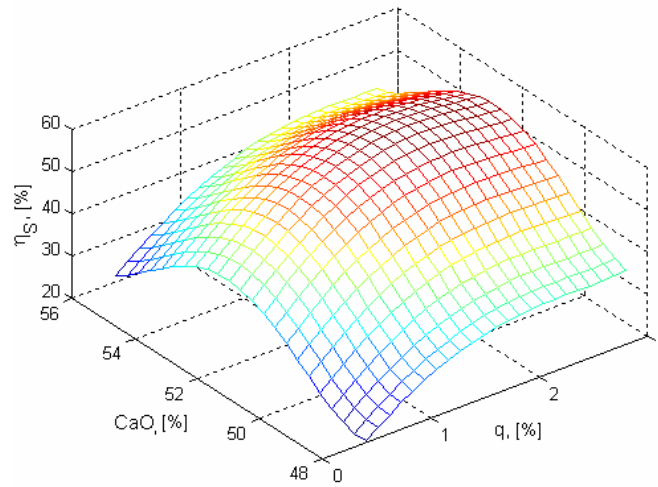


b) – curbe de nivel

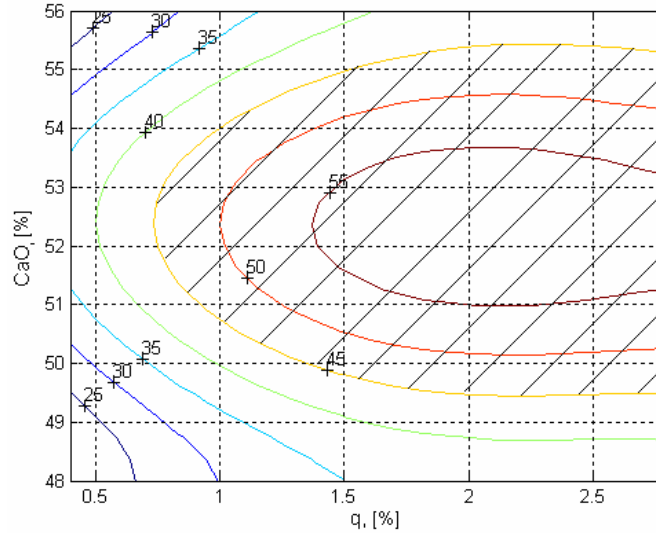
Fig.4.39. Corelația $\eta_S = f(\text{adaosul de amestec reducător} - q \text{ și } (\%CaO))$ – gradul 3

Coeficientul de corelație $R3 = 0,9848$; Abatere $S3 = 1,7647$
 Punct de maxim: $(CaO) = 52,6703 \%$; $q = 2,3033 \%$; $\eta_S = 57,6296 \%$

$$\begin{aligned} \eta_S = & 0,81909 \cdot q^4 - 0,093178 \cdot q^3 \cdot (\%CaO) + 0,11538 \cdot q^2 \cdot (\%CaO)^2 + \\ & + 0,034706 \cdot q \cdot (\%CaO)^3 + 0,050862 (\%CaO)^4 + 0,51644 \cdot q^3 - 11,6308 \cdot \\ & \cdot q^2 \cdot (\%CaO)^2 - 5,7909 \cdot q \cdot (\%CaO)^2 - 10,687 (\%CaO)^3 + 292,9689 \cdot q^2 + \\ & + 320,0399 \cdot q \cdot (\%CaO) + 840,2787 (\%CaO)^2 - 5837,4667 \cdot q - \\ & - 29301,0791 (\%CaO) + 382355,9834 \end{aligned} \quad (4.14)$$



a) – suprafață de regresie



b) – curbe de nivel

Fig.4.40. Corelația $\eta_S = f(\text{adaosul de amestec reducător} - q \text{ și } (\%CaO))$ – gradul 4

Coeficientul de corelație $R_4 = 0,9917$; Abatere $S_4 = 1,3053$
 Punct de maxim: $(CaO) = 52,3845 \%$; $q = 2,4317 \%$; $\eta_S = 57,9241 \%$

Ecuțiile suprafețelor de regresie $\eta_o = f(q, (\%CaO))$

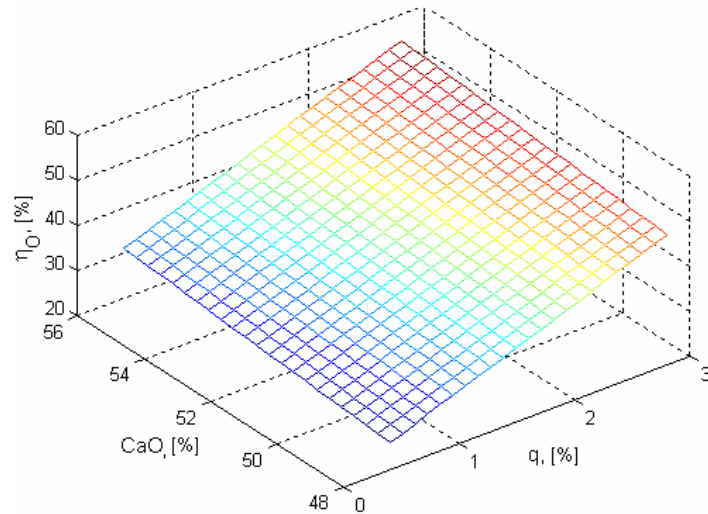
Limite de variație; $q = 0,400 - 2,8\%$; $CaO = 48 - 56\%$; $\eta_o = 17,15 - 55,22\%$

Valori medii și dispersii;

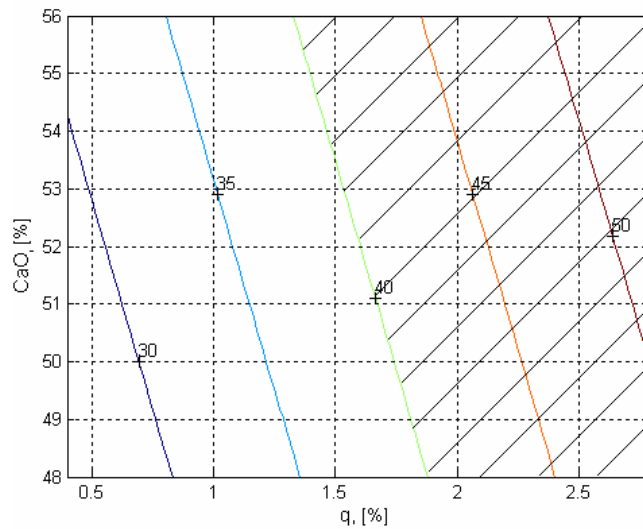
$q = 1,5943\%$; $D_q = 0,7921$; $(CaO) = 52,99\%$; $D_{(\%CaO)} = 2,8284$;

$\eta_o = 39,922\%$; $D_{\eta_o} = 10,40$

$$\eta_o = 9,5595 \cdot q + 0,65719(\%CaO) - 9,4922 \quad (4.15)$$



a) – suprafață de regresie



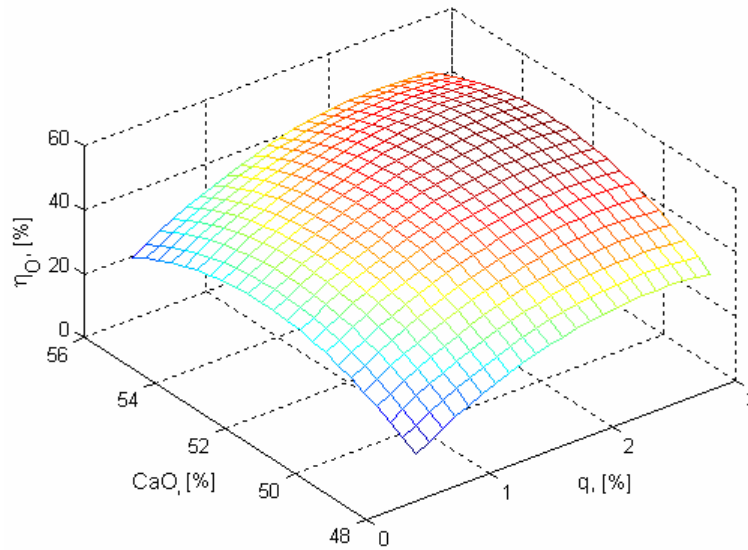
b) – curbe de nivel

Fig.4.41. Corelația $\eta_o = f(\text{adaosul de amestec reducător} - q \text{ și } (\%CaO))$ – gradul 1

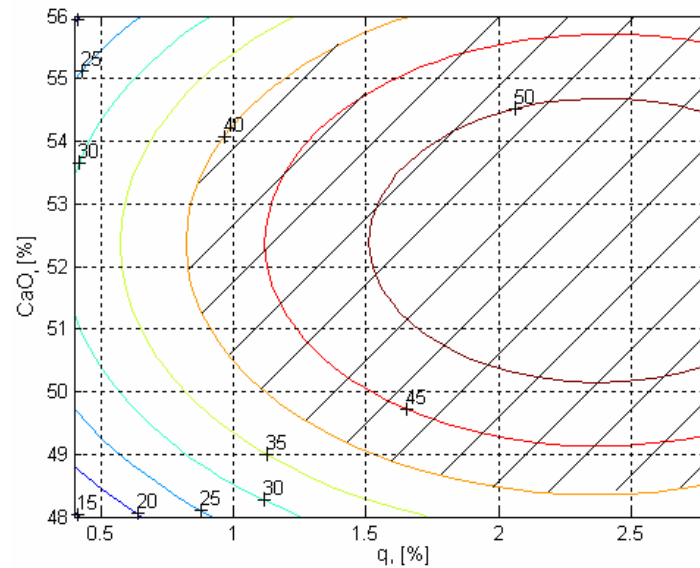
Coeficient de corelație $R1 = 0,7515$;

Abatere $S1 = 6,8618$

$$\eta_o = - 5,9673 \cdot q^2 + 0,058127 \cdot q \cdot (\%CaO) - 0,88098(\%CaO)^2 + 25,3982 \cdot q + 92,2249(\%CaO) - 2392,9577 \quad (4.16)$$



a) – suprafață de regresie

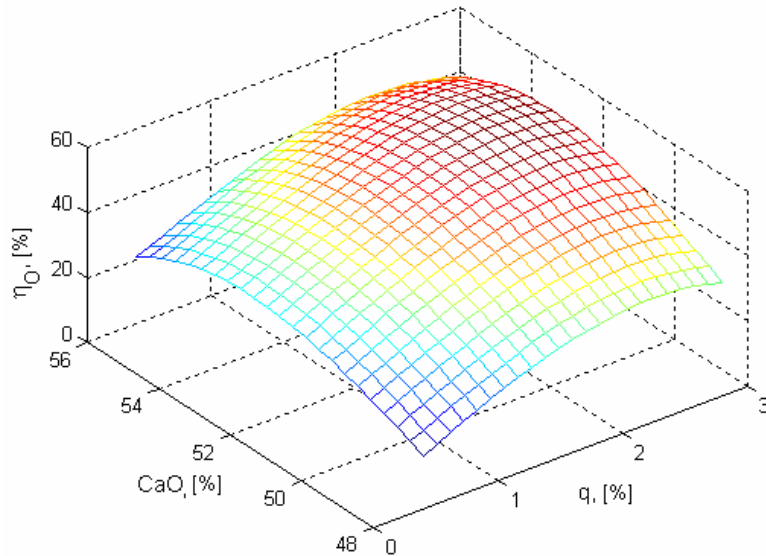


b) – curbe de nivel

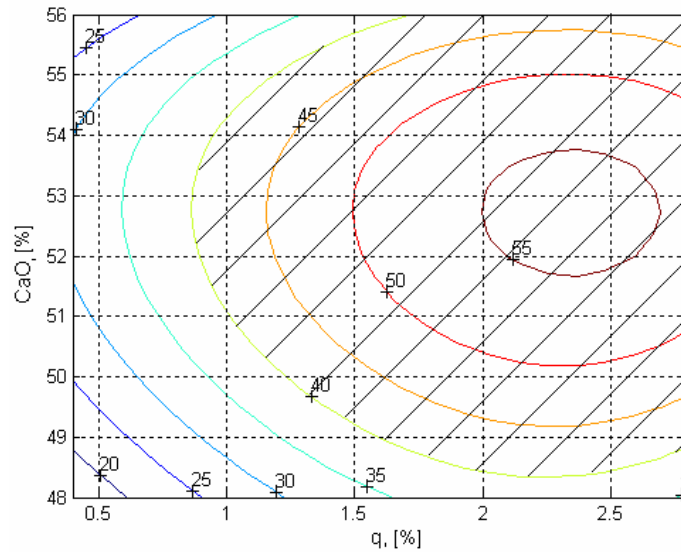
Fig.4.42. Corelația $\eta_o = f(\text{de amestec reducător} - q \text{ și } (\%CaO))$ – gradul 2

Coeficientul de corelație $R^2 = 0,9858$; Abatere $S^2 = 1,7473$
 Punct de maxim: $(CaO) = 52,5136 \%$; $q = 2,4632 \%$; $\eta_o = 56,4731 \%$

$$\begin{aligned} \eta_o = & -1,6828 \cdot q^3 + 0,084784 \cdot q^2 \cdot (\%CaO) - 0,091653 \cdot q \cdot (\%CaO)^2 - \\ & - 0,054339(\%CaO)^3 - 2,4129 \cdot q^2 + 9,3543 \cdot q \cdot (\%CaO) + 7,7363 \\ & (\%CaO)^2 - 220,1836 \cdot q - 362,308(\%CaO) + 5584,8113 \end{aligned} \quad (4.17)$$



a) - suprafață de regresie

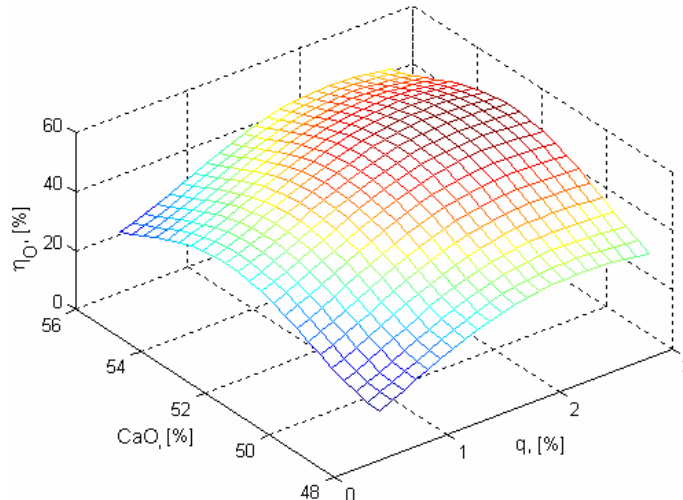


b) - curbe de nivel

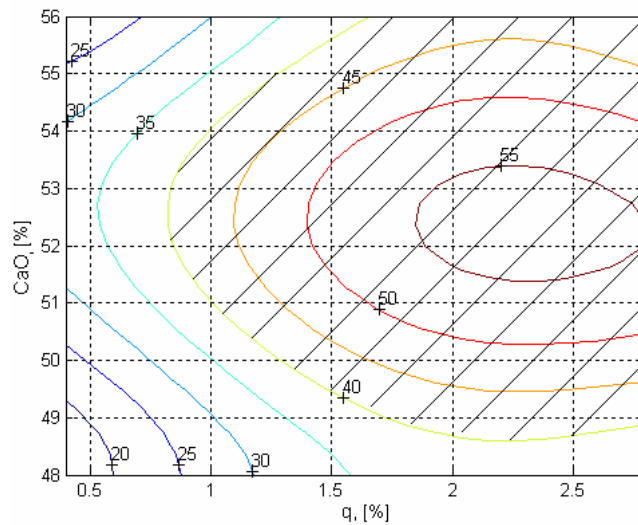
Fig.4.43. Corelația $\eta_o = f(\text{adaosul de amestec reducător} - q \text{ și } (\%CaO))$ - gradul 3

Coeficientul de corelație $R3 = 0,9909$; Abatere S3 = 1,3983
 Punct de maxim: $(CaO) = 52,6137 \%$; $q = 2,4711 \%$; $\eta_o = 56,9374 \%$

$$\begin{aligned} \eta_0 = & 1,4644 \cdot q^4 - 0,19409 \cdot q^3 \cdot (\%CaO) - 0,0089778 \cdot q^2 \cdot (\%CaO)^2 + \\ & + 0,040877 \cdot q \cdot (\%CaO)^3 + 0,03687(\%CaO)^4 - 0,90261 \cdot q^3 + 1,917 \cdot q^2 \\ & (\%CaO)^2 - 6,4304 \cdot q \cdot (\%CaO)^2 - 7,7903(\%CaO)^3 - 53,3119 \cdot q^2 + \\ & + 335,2318 \cdot q \cdot (\%CaO) + 615,6833(\%CaO)^2 - 5790,541 \cdot q - \\ & - 21570,3208(\%CaO) + 282676,3832 \end{aligned} \quad (4.18)$$



a) – suprafață de regresie



b) – curbe de nivel

Fig.4.44. Corelația $\eta_0 = f(\text{adaosul de amestec reducător} - q \text{ și } (\%CaO))$ – gradul 4Coeficientul de corelație $R4 = 0,9951$;Abatere $S4 = 1,0266$ Punct de maxim: $(CaO) = 52,7025 \%$; $q = 2,4763 \%$; $\eta_0 = 56,9374 \%$

4.4.2.2. Analiza tehnologică a rezultatelor

Din analiza ecuațiilor de corelațiilor duble exprimate sub formă analitică în relațiile (4.3) – (4.18) și grafic în figurile 4.29 – 4.44, rezultă o serie de observații și concluzii, atât cu caracter general, cât și specific, și anume:

- 1) Variația parametrilor independenți în limitele tehnologice, determină și pentru parametrul dependent de asemenea o variație tot în limitele tehnologice, cu situarea acestuia pe o suprafață de regresie sau în vecinătatea acesteia având în vedere, dispersia, abaterea și eroarea.
- 2) Reprezentările grafice a corelațiilor exprimate analitic prin funcții polinomiale de gradul 1, sunt suprafețe plane, iar a celor exprimate prin funcții polinomiale de gradul 2, 3 și 4 prin suprafețe diferite de cele plane. Reprezentările grafice a funcțiilor polinomiale de gradul 2, sunt suprafețe care prezintă ca punct staționar fie punct extrem (de maxim sau de minim) fie punct șa, coordonatele acestora se situează uneori în limitele tehnologice de variație pentru parametrii independenți, respectiv în limitele prevăzute de standarde pentru parametrul dependent, iar uneori destul de departe de limitele tehnologice, sau chiar în domeniul în care valorile parametrilor nu au sens tehnologic. Pentru reprezentările grafice a funcțiilor de gradul 3 și 4 suprafețele prezintă mai multe puncte staționare, nu întotdeauna situate în domeniul de variație a parametrilor independenți.
- 3) Prin intersecția suprafețelor de corelație cu plane de nivel (paralele cu planul orizontal) s-au obținut curbele de nivel (dreptele de nivel, pentru funcții polinomiale de gradul 1), acestea permițând stabilirea limitelor de variație a parametrilor independenți, pentru a obține o anumită valoare pentru parametrul dependent, constatându-se că există limite de variație mai mari pentru parametrii independenți în apropierea punctului staționar în cazul existenței punctului șa. Pentru fiecare reprezentare grafică sunt indicate subdomeniile (hașurate) în care este de dorit să se găsească valorile pentru parametru dependent, ceea ce determină de fapt limitele de variație pentru parametrii independenți.
- 4) Corelațiile exprimate printr-o funcție polinomială de gradul 1 în relațiile (4.3), (4.7), (4.11) și (4.15) și prezentate grafic în figurile 4.29, 4.33, 4.37 și 4.41, permit alegerea valorilor parametrilor tratării oțelului cu zguri sintetice (timp, consum specific de zgură sintetică și conținutul de (CaO)) astfel încât pentru randamentul de desulfurare, respectiv de dezoxidare să se obțină valori superioare celor medii rezultate la șarjele analizate. Pentru a se realiza acest lucru valorile parametrilor procesării trebuie astfel alese încât valorile pentru η_s și η_o să fie mereu situate în domeniul hașurat pentru fiecare corelație.
- 5) Reprezentările grafice pentru corelațiile de gradul 2, 3 și 4 prezintă punct de maxim cu valorile tuturor parametrilor (independenți și dependenți) încadrate în limitele tehnologice. Pentru a obține valori ridicate pentru parametrul dependent este de dorit ca aceste valori să fie situate în primul rând în subdomeniul în care se amplasează punctul de maxim, iar dacă această zonă are o întindere mică (ceea ce înseamnă limite mai restrânse pentru parametri independenți), în zonele din imediata apropiere.
- 6) Analizând corelațiile $\eta_s = f(t, (\%CaO))$ prezentate analitic în relațiile (4.4), (4.5) și (4.6) și grafic în figurile 4.30, 4.31 și 4.32 se constată că în toate cazurile există punct de maxim în intervalul tehnologic de variație a parametrilor tehnologici independenți. Având în vedere pe de o parte, valorile foarte apropiate pentru punctele de maxim și pe de altă parte și

- limitele de variație pentru timpul de tratament t și conținutul de (CaO) consider că ecuațiile de corelație indiferent de gradul polinomial redau foarte bine dependența între acești parametri. Ca urmare consider că este logic să se lucreze cu o ecuație polinomială mai simplă, adică cu cea exprimată printr-o funcție polinomială de gradul I2. Valori pentru (%CaO) în limitele 49 – 56% și pentru $t = 8 - 17$ min. se obțin pentru η_S valori peste media realizată la experimentări (42,278%), iar pentru (CaO) = 51 – 54% și pentru $t = 1 - 17$ min. se obțin pentru valori mai mari de peste 55% (peste 55% până la punctul de maxim situat între 57-58% funcție de gradul corelației).
- 7) Referitor la corelațiile $\eta_O = f(t, (\%CaO))$ prezentate analitic în relațiile (4.8), (4.9) și (4.10) și grafic în figurile 4.34, 4.35 și 4.36 se constată că în toate cazurile, la fel ca și în cazul anterior, există punct de maxim în intervalul tehnologic de variație a parametrilor tehnologici independenți. Pentru (%CaO) și t în limitele de variație aceleași ca pentru η_S valori mai mari decât media, respectiv pentru η_O peste 55% (până la punctul de maxim 56-57%) pentru (CaO) = 51,5 - 53,5% și $t = 11,5-15,5$ min.
 - 8) Din studiul corelațiilor $\eta_S = f(q, (\%CaO))$ exprimate analitic prin relațiile (4.12), (4.13) și (4.14) și grafic în figurile 4.38, 4.39 și 4.40, rezultă că toate prezintă punct de maxim. Pentru aceleași limite de variație pentru (%CaO) ca și în cazul anterior și pentru consumul specific de zgură sintetic $q = 1-1,15g/100g$ oțel , respectiv $10 -11,7 g/kg$ se obține pentru η_S valori mai mari decât media, iar pentru (CaO) = 51,0 -53,5 și $q = 1,5 - 2,8\%$ (15 - 28 g/kg) valori pentru η_S peste 55% până la punctul de maxim.
 - 9) În ceea ce privesc corelațiile $\eta_O = f(q, (CaO))$ prezentate analitic în relațiile (4.16), (4.17) și (4.18) și grafic în figurile 4.42, 4.43 și 4.44 situația și analiza tehnologică este similară cu prezentările anterioare, cu observația că pentru a obține pentru η_O valori de peste 55% domeniul de variație se restrânge și anume: (CaO) = 51,5 - 53,5% și $q = 2,0 - 2,8 g$ zgură sintetică/100g oțel (10 - 28 kg/t).

4.4.2.3. Concluzii

Din experimentările efectuate, prelucrarea datelor și analiza tehnologică a rezultatelor obținute, consider că pot fi scoase în evidență o serie de concluzii, și anume:

- desulfurarea și dezoxidarea oțelului cu zguri sintetice este influențată pe lângă caracteristicile zgurii (compoziție chimică, viscozitate, tensiune superficială etc.) și de durata tratamentului și adaosul de amestec reducător (de zgură sintetică);
- rezultatele obținute au aplicabilitate în cercetare practica elaborării oțelului;
- pentru a obține o desulfurare și dezoxidare avansată a oțelului este de dorit a se trata oțelul cu zguri cu conținut de (CaO) = 50 – 56%, timpul de tratament $t = 10 - 17$ min și adaosul de zgură sintetică $g=1,5 -2,8 g/100g$;
- valorile pentru parametrii independenți (CaO), t și q se pot stabili pe cale grafică utilizând oricare din reprezentările grafice (gradul 2, 3 sau 4), cu observația că rezultatele obținute de dorit să fie verificate pe cale grafică, dar și analitic (indicat după corelația dublă de gradul 2).

4.5. Influența compoziției chimice a zgurii asupra de raportului de repartiție al sulfului între zgură-oțel

Pentru procesul de desulfurare cu zguri sintetice importanță deosebită are capacitatea zgurii de a dizolva cât mai mult sulf, respectiv de a se forma compuși stabili în zgură.

4.5.1. Prelucrarea rezultatelor în programul Excel

Prelucrarea datelor utilizate pentru corelațiile simple, prezentate la paragrafele 4.3.1.1 și 4.4.1 au fost utilizate, împreună cu alte date experimentale (Contract cercetare nr. 7000/36/1994 (Desulfurarea oțelului cu zguri sintetice) (Director contract Prof. dr. ing. HEPUT TEODOR) și pentru determinarea raportului de repartiție a sulfului în funcție de compoziția chimică a zgurii, în figurile 4.45 - 4.51 fiind prezentate rezultatele obținute.

4.5.1.1. Stabilirea corelațiilor sub formă analitică și grafică

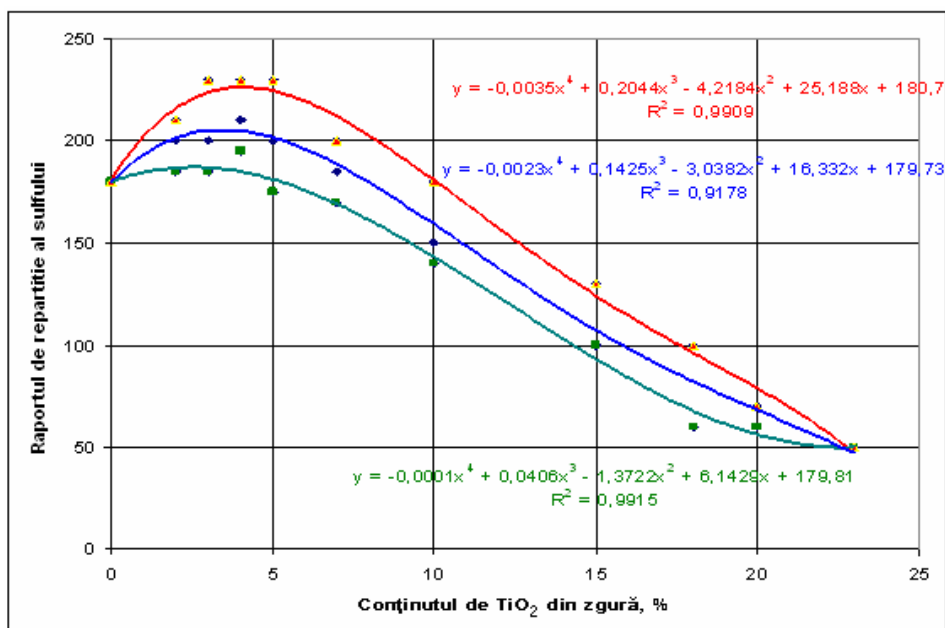


Fig.4.45. Variația raportului de repartiție a sulfului în funcție de conținutul de TiO₂ din zgură

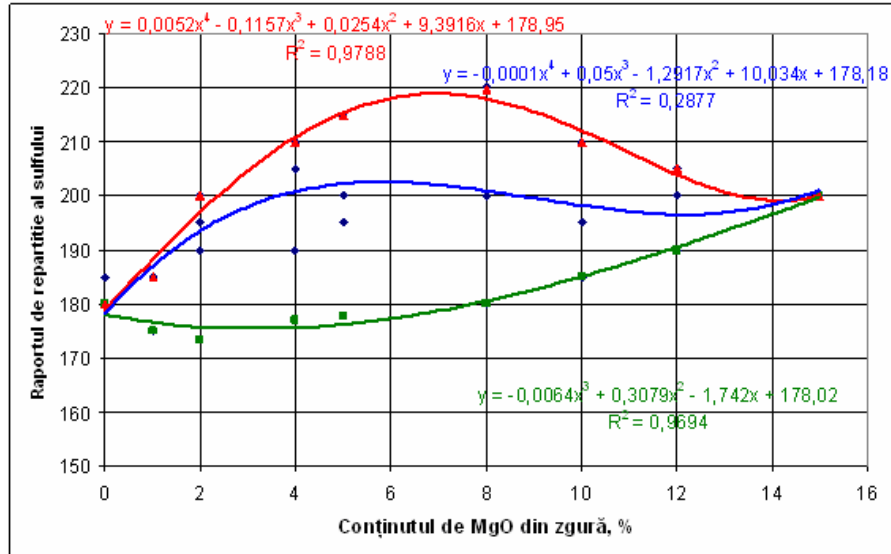


Fig.4.46 Variația raportului de repartiție a sulfului în funcție de conținutul de MgO din zgură

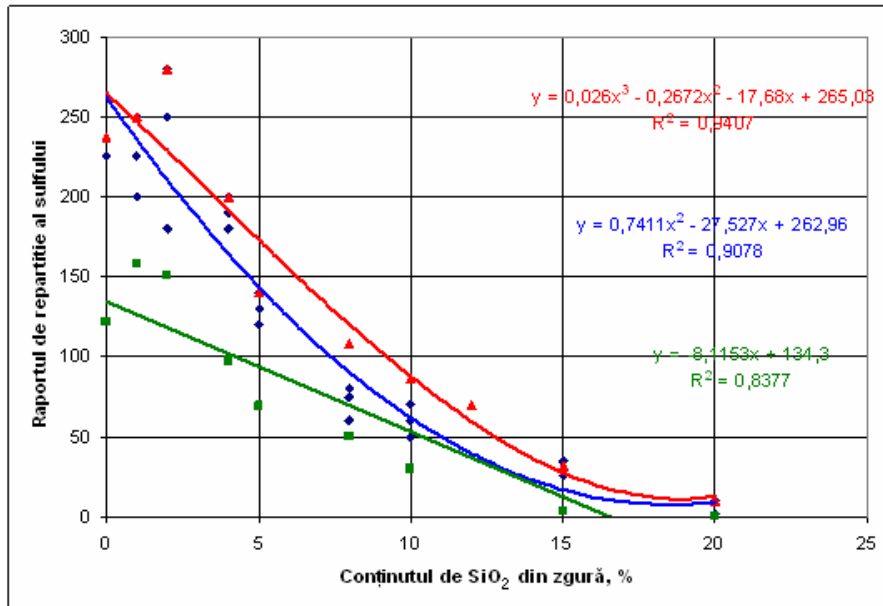


Fig.4.47 Variația raportului de repartiție a sulfului în funcție de conținutul de SiO₂ din zgură

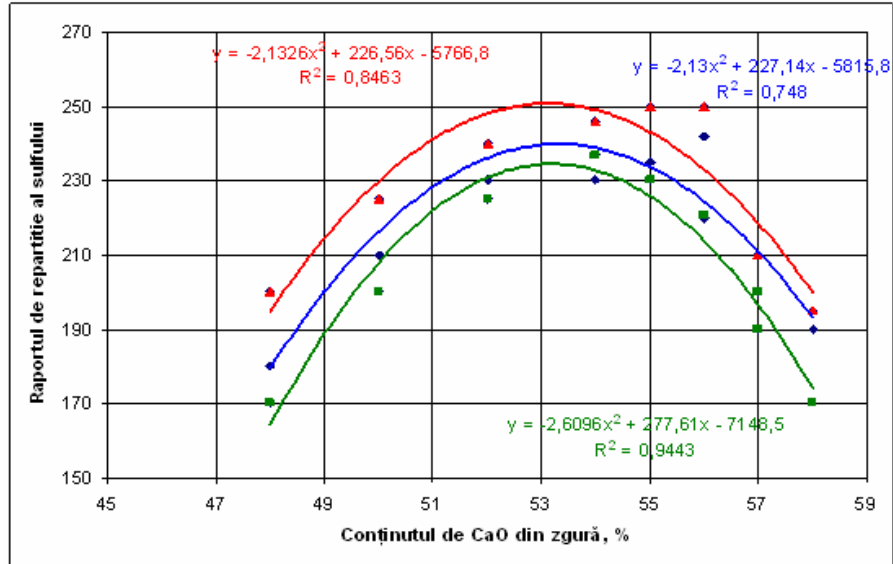


Fig.4.48. Variația raportului de repartiție a sulfului în funcție de conținutul de CaO din zgură

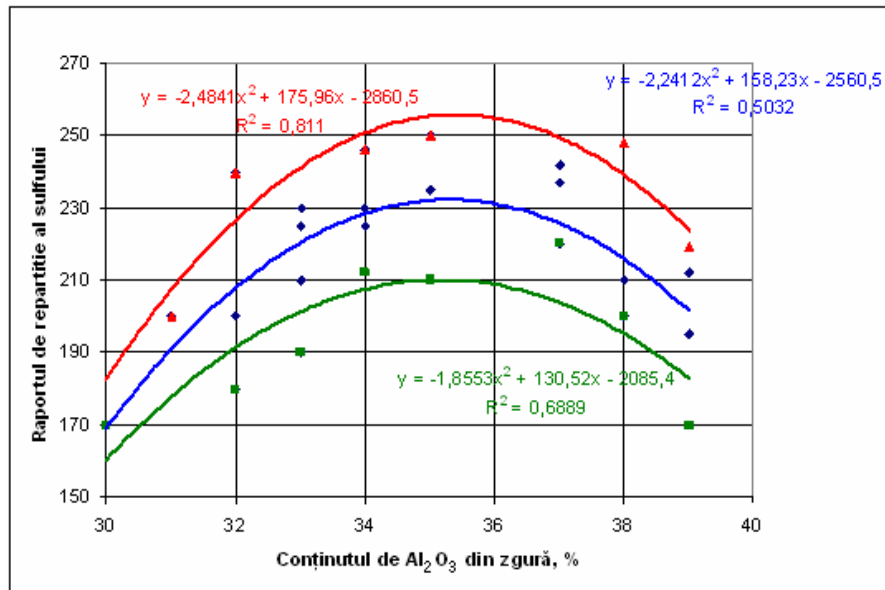


Fig.4.49. Variația raportului de repartiție a sulfului în funcție de conținutul de Al₂O₃ din zgură

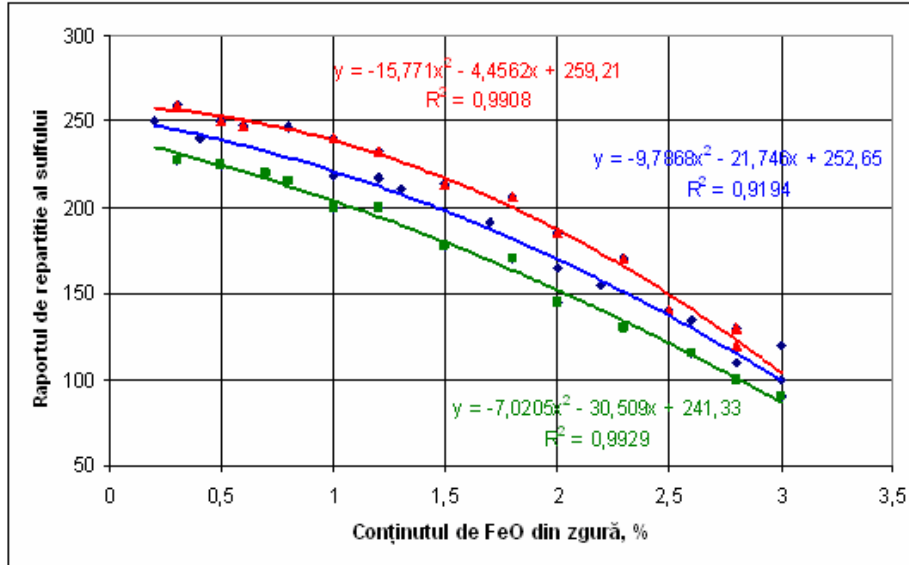


Fig.4.50. Variația raportului de repartiție a sulfului în funcție de conținutul de FeO din zgură

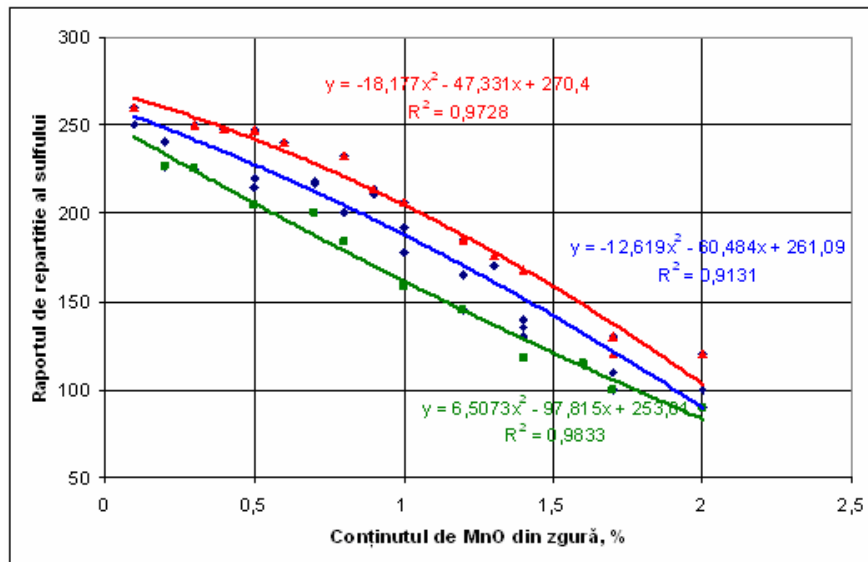


Fig.4.51. Variația raportului de repartiție a sulfului în funcție de conținutul de MnO din zgură

4.5.1.2. Analiza tehnologică a rezultatelor

Din cele prezentate rezultă importanța deosebită pe care o are compoziția chimică a zgurii asupra procesului de desulfurare. Considerăm că această influență se manifestă atât prin acțiunea oxizilor asupra vâscozității zgurii (Al_2O_3 , TiO_2), cât și a afinității unor cationi din zgură față de sulf (Ca, Mg).

Din figura 4.45 se observă că o creștere a conținutului de (TiO_2) până la 5-6% conduce la creșterea coeficientului de repartiție a sulfului, fapt explicabil din punct de vedere tehnologic pe influența pozitivă a oxidului de titan asupra fluidității zgurii mai ales la temperaturii peste 1500°C . Ca urmare recomand în zgurile de rafinare un conținut de (TiO_2) de 3-6%.

Din figura 4.46 se observă că o creștere a conținutului de (MgO) până la cca. 8% conduce la creșterea coeficientului de repartiție a sulfului, fapt explicabil din punct de vedere tehnologic prin influența favorabilă a acestui oxid asupra vâscozității (scade vâscozitatea). Din punct de vedere tehnologic recomand un conținut de MgO de până la 8% (nu este exclus un conținut peste 10,5%).

Din figura 4.47 se observă că o creștere a conținutului de (SiO_2) conduce la scăderea coeficientului de repartiție a sulfului, fapt explicabil din punct de vedere tehnologic, pe de o parte prin creșterea vâscozității zgurii cu creșterea conținutului de (SiO_2), iar pe de altă parte reduce conținutul de (CaO) liber, principalul oxid din zgură care participă direct la desulfurare. Din reprezentarea grafică se observă că pe măsură ce conținutul de (SiO_2), crește, domeniul de variație pentru coeficientul de repartiție a sulfului se îngustează, în special pentru valori de peste 5%. Tehnologic recomand un conținut de (SiO_2) de sub 3%.

Se observă din reprezentare grafică prezentată în figura 4.48 că, valorile superioare pentru coeficientul de repartiție a sulfului (230-250) se obțin pentru conținut de CaO în zgură în intervalul 52-54%. După datele din literatură [2] minimum de vâscozitate a zgurilor din sistemul $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ se obține pentru conținuturi de cca. 56% (CaO), ceea ce confirmă rezultatele obținute pentru zgura folosită în cadrul experimentărilor. La conținuturi mai mari de (CaO) de 55% scad valorile pentru coeficientul de repartiție a sulfului ca urmare a creșterii vâscozității zgurii. Având în vedere că în condițiile industriale pot avea loc frecvente abateri de la intervalul de compoziție chimică prezentat mai sus, recomand conținuturi de (CaO) între 52-56%.

Analizând reprezentarea grafică din figura 4.49 se observă o variație a coeficientului de repartiție al sulfului în funcție de conținutul de (Al_2O_3), asemănătoare cu cea în funcție de conținutul de (CaO) din zgură. Se obține un maxim pentru coeficientul de repartiție a sulfului, pentru conținut de (Al_2O_3) în limitele 34 - 37%. O creștere a conținutului de oxid de aluminiu până la valori cuprinse în domeniul precizat mai sus, este datorată scăderii vâscozității zgurii, și ca urmare intensificării difuziei sulfului din baie în zgură. O creștere a conținutului de (Al_2O_3) peste limitele menționate determină scăderea valorilor coeficientului de repartiție a sulfului, ca o consecință a creșterii vâscozității zgurii. Recomand conținut de (Al_2O_3) în zgură în limitele 33-37%.

Din corelațiile grafice prezentate în figurile 4.50 și 4.51, se observă că o creștere a conținutului de (FeO), respectiv (MnO) din zgură conduce la scăderea coeficientului de repartiție a sulfului, ceea ce concordă cu faptul că desulfurarea oțelului este favorizată de zgurile puternic bazice, care prezintă o valoare ridicată pentru (O^{2-}) și respectiv de conținuturi scăzute de [O]. Tehnologic recomandăm pentru zgurile studiate conținut de (FeO) de sub 1,5%, respectiv de (MnO) sub 1,0%.

Pentru fiecare corelație s-a determinat ecuația curbei de regresie, precum și ecuațiile pentru curbele care delimitează domeniul de variație (atât superior cât și inferior).

4.5.1.3. Concluzii

Din prelucrarea datelor experimentale și analiza tehnologică a rezultatelor obținute se pot concluziona următoarele:

- raportul de repartiție $L_S = (S)/[S]$ este semnificativ dependent de compoziția chimică a zgurii;
- din punct de vedere al raportului de repartiție (care de dorit să fie peste 250), zgura este indicată aibă o compoziție chimică în limitele: (CaO) = 49 - 57%; (Al₂O₃) = 32 - 38%; (FeO) și (MnO) sub 1,5%; (SiO₂) sub 3,5%, (MgO) până la 8%;
- din determinările efectuate este favorabilă prezența în zgură a unui conținut de (TiO₂) de până la 6%, lucru semnalat și în literatura de specialitate;
- referitor la conținutul de (MgO) din corelația prezentată grafic în figura 4.46. se constată, pe de o parte că la concentrații de peste 12% a acestui oxid, raportul de repartiție a sulfului tinde să crească, iar pe altă parte curba care delimitează domeniul de variație pentru L_S este ascendentă. Pe aceste considerente consider că prezintă interes tehnologic studiul procesului de desulfurare cu zguri cu diferite conținuturi de MgO, fie în fază de laborator, fie în fază industrială la oțelăriile care folosesc ca adaos reducător la procesarea oțelului în instalația L.F. a amestecului **desulfurant TOPEX CA25** (tabelul A2 Anexă)

4.5.2. Prelucrarea rezultatelor în programul Matlab

Ca și în cazurile anterioare corelațiile efectuate în programul menționat mai sus au drept scop stabilirea corelațiilor multiple, de regulă dube și triple, în acest caz obținând ultimul tip de corelații.

4.5.2.1. Stabilirea corelațiilor sub formă analitică și grafică

Din prelucrarea datelor în programul de calcul MATLAB s-au obținut o serie de ecuații de corelație multiplă (triplă), și prin reprezentarea grafică a acestora suprafețele de corelație. Analiza suprafețelor de regresie permite stabilirea unor domenii optime de compoziție chimică, astfel încât să putem obține valorii pentru coeficientul de repartiție a sulfului, de dorit peste valoarea medie pentru șarjele analizate.

CORELAȚIA MULTIPLĂ $L_S = f((\%CaO), (\%Al_2O_3), (\%TiO_2))$

- limite de variație ale variabilelor:

(CaO) = 48 - 58%; (Al₂O₃) = 32 - 39%; (TiO₂) = 0 - 6%; $L_S = 175 - 230$;

- valorile medii și abaterile variabilelor;

(CaO)_{med} = 52,867%; $A_{med} = 3,7393\%$; (Al₂O₃) = 35,133%; $A_{med} = 2,5263\%$;
(TiO₂) = 3,601%; $A_{med} = 1,624\%$; $L_S = 204,01$; $A_{med} = 18,367$;

- ecuația hipersuprafeței de regresie:

$$L_S = 1,1822(\%CaO)^2 + 8,3133(\%Al_2O_3)^2 + 2,0974(\%TiO_2)^2 - 10,1764(\%CaO)(\%Al_2O_3) + 7,0362(\%Al_2O_3) + (\%TiO_2) - 5,1305(\%TiO_2) - (\%CaO) + 253,4733(\%CaO) - 72,1815(\%Al_2O_3) + 10,7646(\%TiO_2) - 5283,6718 \quad (4.19)$$

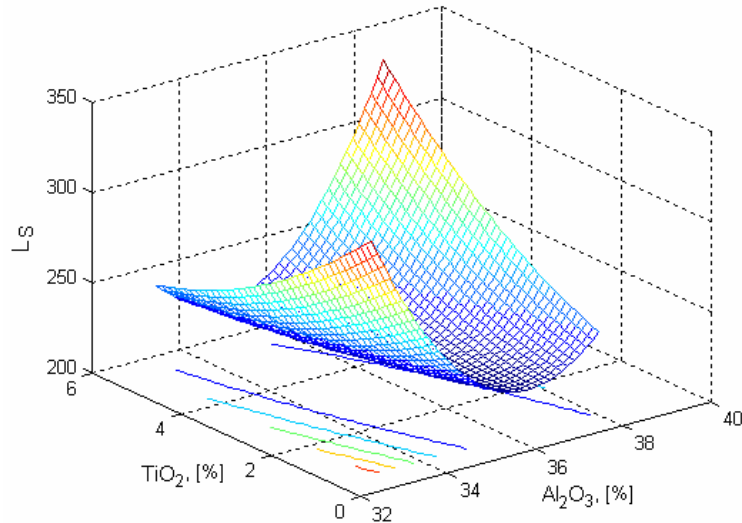
- coeficientul de corelație: $R = 0,9614$;

- abaterea de la suprafața de regresie: $S = 5,0512$

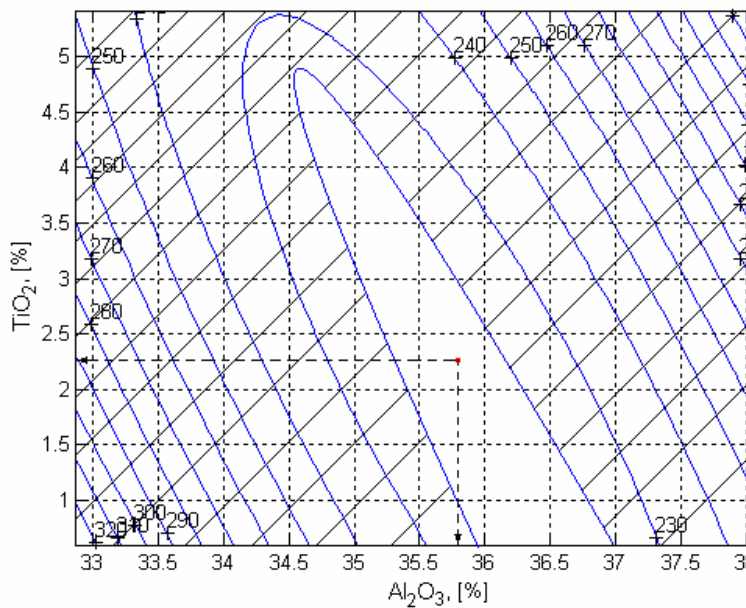
- coordonatele punctului șa sunt : (CaO) = 53,6559%; (Al₂O₃) = 36,173%; (TiO₂) = 2,3834%; $L_S = 223,8184$;

Deoarece aceasta hipersuprafață nu poate fi reprezentată în spațiul cu 4 dimensiuni, s-a recurs la înlocuirea, succesiv, a câte unei variabile independente cu valoarea ei medie. Aceste suprafețe, care aparțin spațiului cu 3 dimensiuni pot fi reprezentate și interpretate de tehnologi.

$$L_S (\%CaO)_{med} = 8,3133(\%Al_2O_3)^2 + 2,0974(\%TiO_2)^2 + 7,0362(\%Al_2O_3) (\%TiO_2) - 610,1719(\%Al_2O_3) - 260,4678(\%TiO_2) + 11420,7516 \quad (4.20)$$



a) - suprafață de regresie

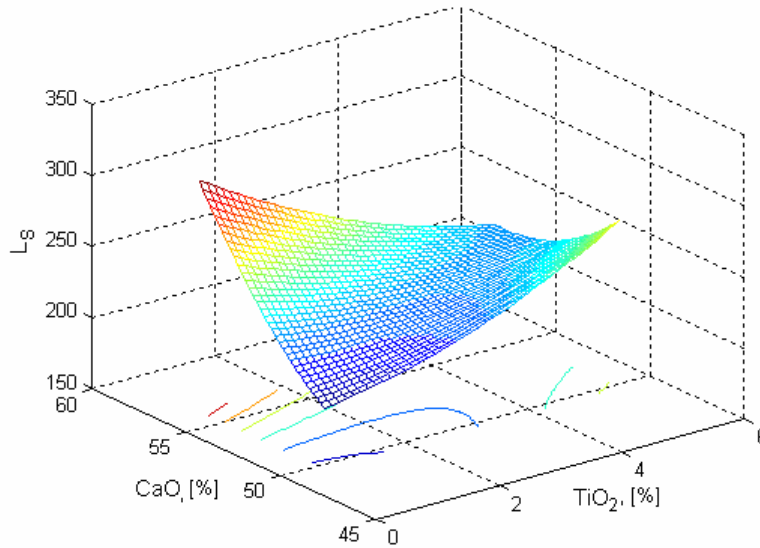


b) - curbe de nivel

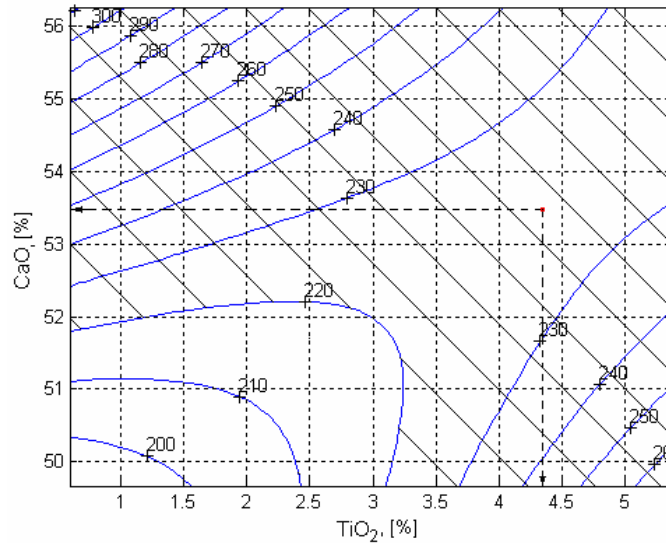
Fig.4.52. Corelația multiplă $L_S = f((\%CaO)_{med}, (\%TiO_2), (\%Al_2O_3))$

Punct de minim: $(Al_2O_3) = 35,852\%$; $(TiO_2) = 2,296\%$; $(CaO)_{med} = 52,867\%$
și $L_S = 218,345$

$$L_S (\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{med}} = 2,0974(\% \text{TiO}_2)^2 + 1,1822(\% \text{CaO})^2 - 5,1305(\% \text{TiO}_2) (\% \text{CaO}) + 257,9683(\text{TiO}_2) - 104,0563(\% \text{CaO}) + 2441,865 \quad (4.21)$$



a) – suprafață de regresie

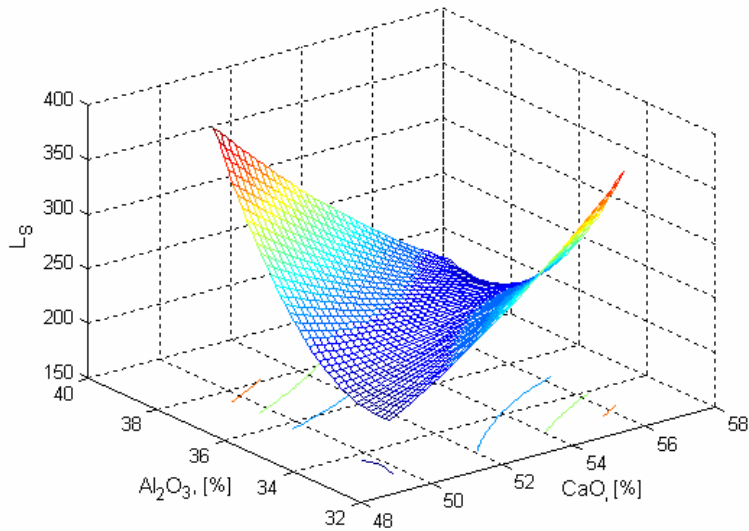


b) – curbe de nivel

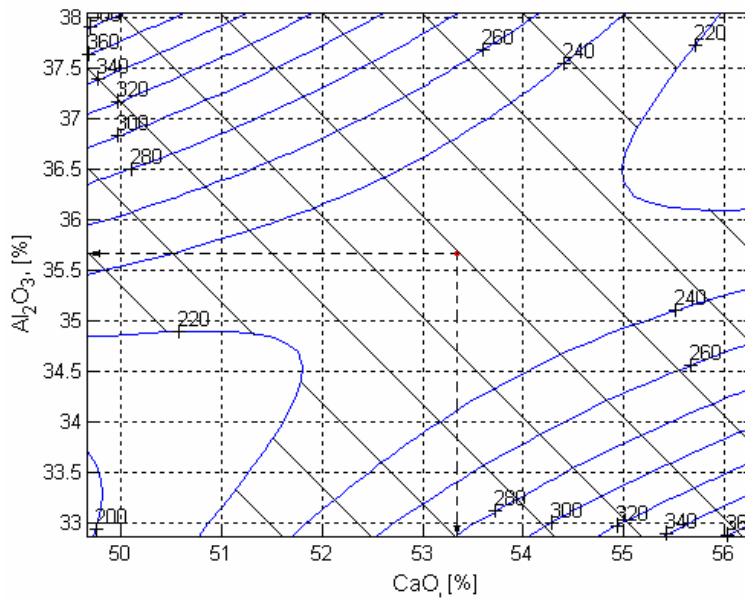
Fig.4.53. Corelația multiplă $L_S = f((\% \text{CaO}), (\% \text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{med}}, (\% \text{TiO}_2))$

Punct șă: $(\text{TiO}_2) = 4,421\%$; $(\text{CaO}) = 53,889\%$; $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{med}} = 35,852\%$
și $L_S = 224,758$

$$L_S (\text{TiO}_2)_{\text{med}} = 1,1822 (\% \text{CaO})^2 + 8,3133 (\% \text{Al}_2\text{O}_3)^2 - 10,1764 (\% \text{CaO}) (\text{Al}_2\text{O}_3) + 235,0035 (\% \text{CaO}) - 46,8513 \text{Al}_2\text{O}_3 - 5217,7371 \quad (4.22)$$



a) – suprafață de regresie



b) – curbe de nivel

Fig.4.54. Corelația multiplă $L_S = f((\% \text{CaO}), (\% \text{Al}_2\text{O}_3), (\% \text{TiO}_2)_{\text{med}})$

Punct de minim: $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 35,505\%$; $(\text{CaO}) = 53,382\%$; $(\text{TiO}_2)_{\text{med}} = 3,6\%$;
și $L_S = 224,171$

CORELAȚIA MULTIPLĂ $L_S = f((\%CaO), (\%MgO), (\%TiO_2))$

- limite de variație ale variabilelor:

(CaO) = 48 - 58%; (MgO) = 1 - 7%; (TiO₂) = 0 - 6%; L_S = 175 - 230;

- valorile medii și abaterile variabilelor:

(CaO) = 52,867%; A_{med} = 3,7393%; (MgO) = 3,6667%; A_{med} = 1,8135%;

(TiO₂) = 3,601%; A_{med} = 1,624 % L_S = 204,01; A_{med} = 18,367%

- ecuația hipersuprafeței de regresie;

$$L_S = - 2,3361 (\%CaO)^2 + 2,1552 (\%MgO)^2 + 5,4259 (\%TiO_2)^2 - 1,062 (\%CaO)(\%MgO) - 4,1853 (\%MgO)(\%TiO_2) - 0,11895 (\%TiO_2)(\%CaO) + 253,3635 (\%CaO) + 52,8445 (\%MgO) - 14,0261 (\%TiO_2) - 6602,1766 \quad (4.23)$$

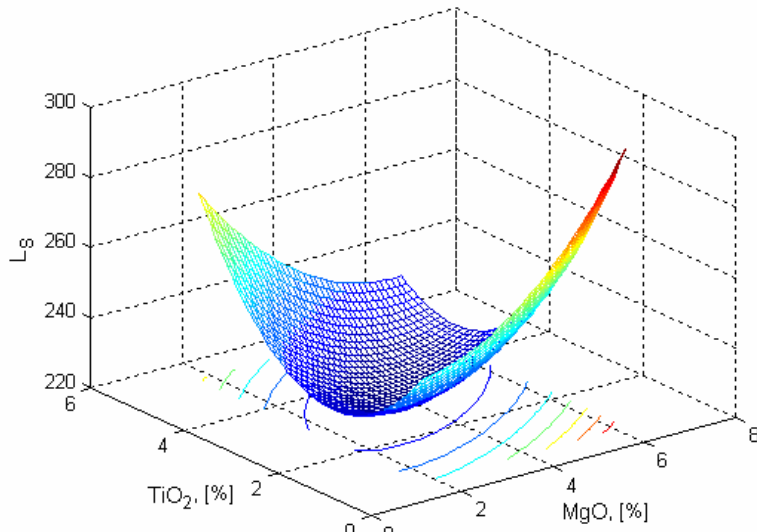
- coeficientul de corelație: R = 0,9766;

- abaterea de la suprafața de regresie: S = 3,9527

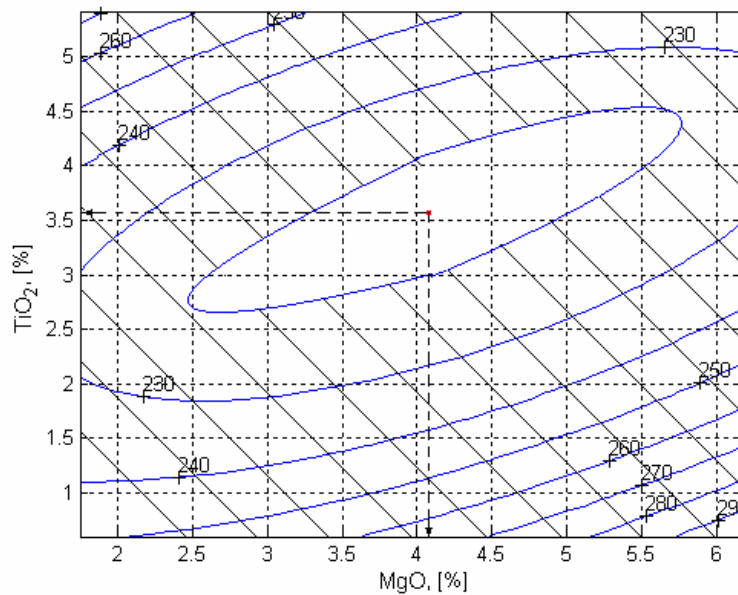
- coordonatele punctului șă sunt : (CaO) = 53,1705%; (MgO) = 4,2545%;
(TiO₂) = 2,3834%; L_S = 221,3114

Deoarece aceasta hipersuprafață nu poate fi reprezentată în spațiul cu 4 dimensiuni, s-a recurs la înlocuirea, succesiv, a câte unei variabile independente cu valoarea ei medie. Aceste suprafețe, care aparțin spațiului cu 3 dimensiuni pot fi reprezentate și interpretate de tehnologi.

$$L_S (\%CaO)_{med} = 2,1552(\%MgO)^2 + 5,4259(\%TiO_2)^2 - 4,1853(\%MgO) (\%TiO_2) - 3,2998(\%MgO) - 20,3144(\%TiO_2) + 263,0794 \quad (4.24)$$



a) - suprafață de regresie

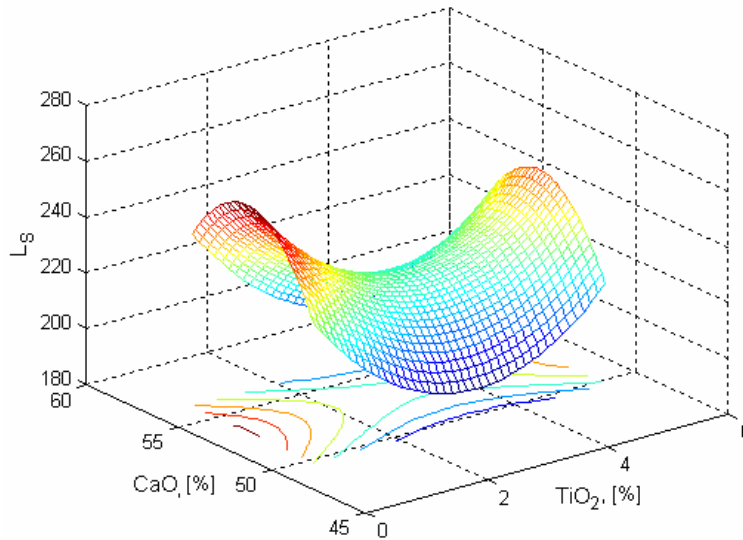


b) - curbe de nivel

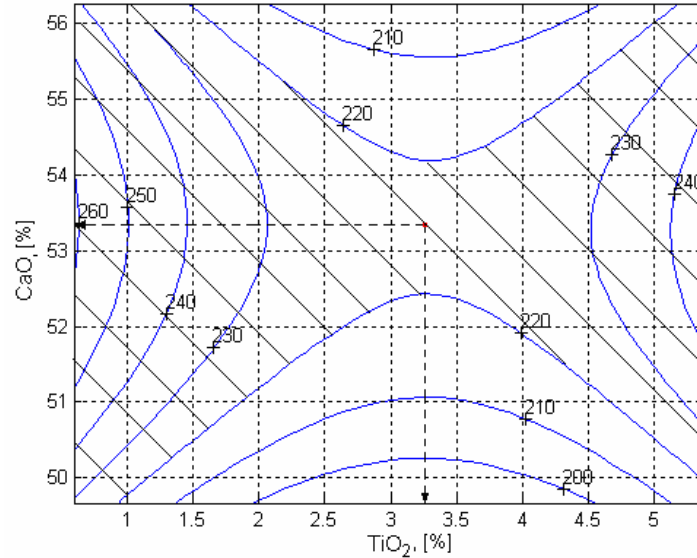
Fig.4.55. Corelația multiplă $L_S = f((\%CaO)_{med}, (\%MgO), (\%TiO_2))$

Punct de minim: $(MgO) = 4,326\%$; $(TiO_2) = 3,556\%$; $(CaO)_{med} = 52,867\%$
și $L_S = 215,375$

$$L_S (\text{MgO})_{\text{med}} = 5,4259(\% \text{TiO}_2)^2 - 2,3361(\% \text{CaO})^2 - 0,11895(\% \text{TiO}_2) (\% \text{CaO}) - 29,3722(\% \text{TiO}_2) + 249,4695(\% \text{CaO}) - 6379,4378 \quad (4.25)$$



a) - suprafață de regresie

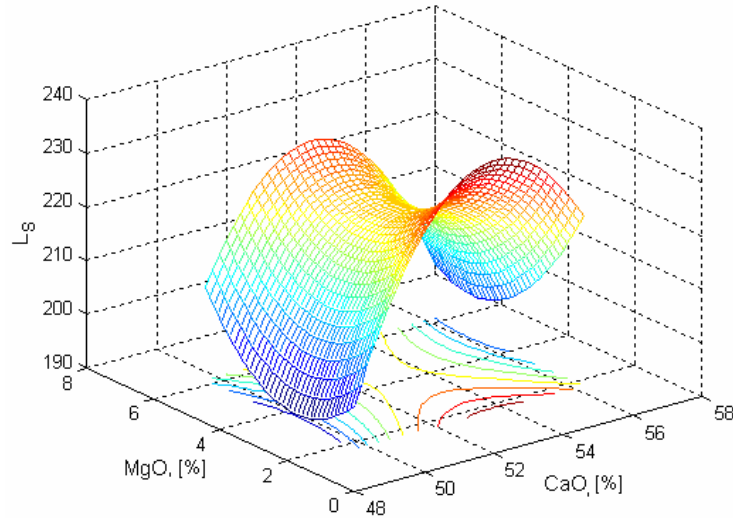


b) - curbe de nivel

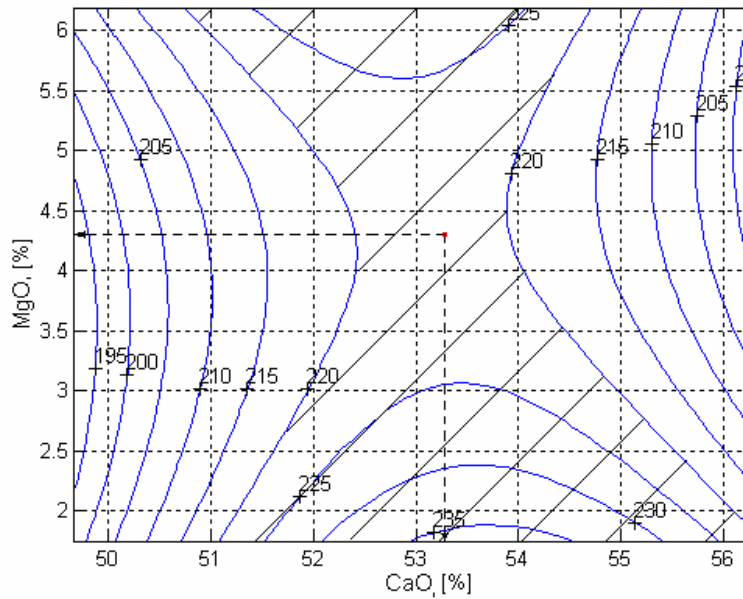
Fig.4.56. Corelația multiplă $L_S = f((\% \text{CaO}), (\% \text{MgO})_{\text{med}}, (\% \text{TiO}_2))$

Punct șa: $(\text{MgO})_{\text{med}} = 3,667\%$; $(\text{CaO}) = 53,454\%$; $(\text{TiO}_2) = 3,262\%$;
și $L_S = 224,171$

$$L_S (\text{TiO}_2)_{\text{med}} = - 2,3361(\% \text{CaO})^2 + 2,1552(\% \text{MgO})^2 - 1,062(\% \text{CaO}) (\% \text{MgO}) + 252,9353(\% \text{CaO}) + 37,7773(\% \text{MgO}) - 6582,3503 \quad (4.26)$$



a) - suprafață de regresie



b) - curbe de nivel

Fig.4.57. Corelația multiplă $L_S = f((\% \text{CaO}), (\% \text{MgO}), (\% \text{TiO}_2)_{\text{med}})$

Punct de minim: (MgO) = 4,358%; (CaO) = 53,364% ; $(\text{TiO}_2)_{\text{med}} = 3,516\%$;
și $L_S = 224,171$

CORELAȚIA MULTIPLĂ $L_S = f(\%CaO), (\%Al_2O_3), (\%MgO)$

- limite de variație ale variabilelor:

(CaO) = 48 - 58%; (Al₂O₃) = 32 - 39%; (MgO) = 1 - 7%; L_S = 175 - 230;

- valorile medii și abaterea variabilelor:

(CaO) = 52,867%; A_{med} = 3,7393%; (Al₂O₃) = 35,133%; A_{med} = 2,5263%;

(MgO) = 3,6667%; A_{med} = 1,8135% L_S = 204,01; A_{med} = 18,367;

- ecuația hipersuprafeței de regresie

$$L_S = 2,9304(\%CaO)^2 + 0,733(\%Al_2O_3)^2 + 1,3924(\%MgO)^2 - 5,5386(\%CaO)(\%Al_2O_3) + 4,0843(\%Al_2O_3)(\%MgO) - 3,589(\%MgO)(\%CaO) - 89,5928(\%CaO) + 210,1661(\%Al_2O_3) + 39,1708(\%MgO) - 1240,0948 \quad (4.27)$$

- coeficientul de corelație: R = 0,9682;

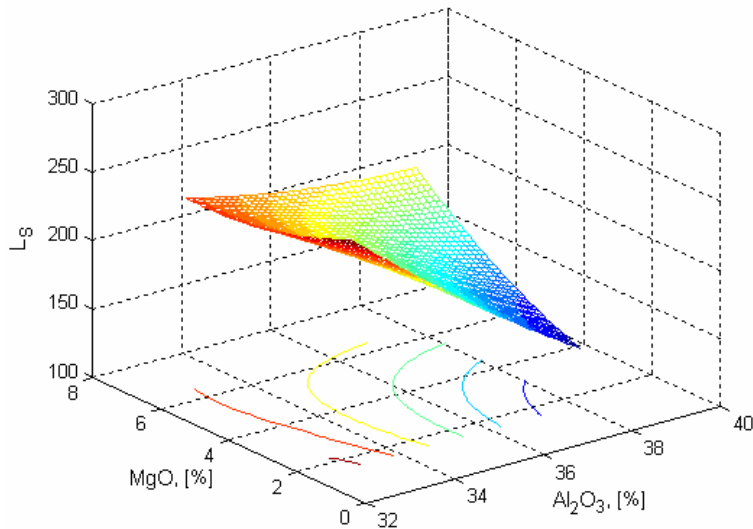
- abaterea de la suprafața de regresie: S = 4,5975

- coordonatele punctului șea sunt : (CaO) = 38,6461%; (Al₂O₃) = 31,408%; (MgO) = -10,3235%; L_S = 204

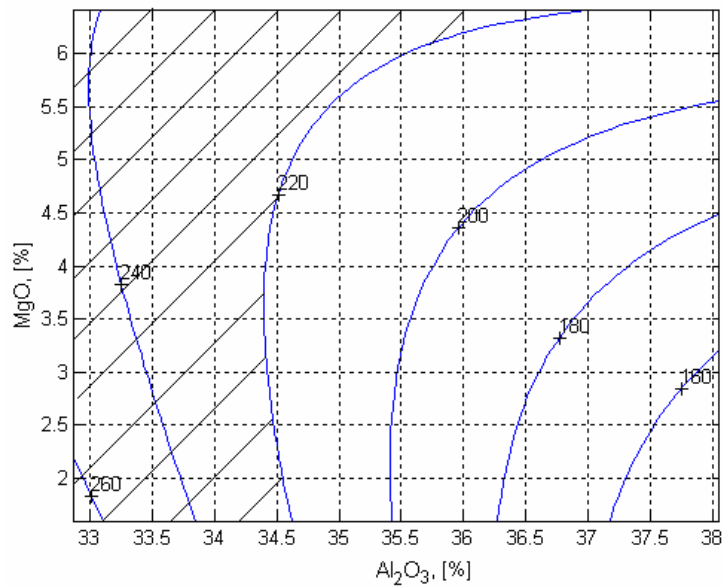
Deoarece aceasta hipersuprafață nu poate fi reprezentată în spațiul cu 4 dimensiuni, s-a recurs la înlocuirea, succesiv, a câte unei variabile independente cu valoarea ei medie.

Aceste suprafețe, care aparțin spațiului cu 3 dimensiuni pot fi reprezentate și interpretate de tehnologi.

$$L_S (\%CaO)_{med} = 0,733(\%Al_2O_3)^2 + 1,3924(\%MgO)^2 + 4,0843(\%Al_2O_3) (\%MgO) - 82,6423(\%Al_2O_3) - 150,5689(\%MgO) + 2213,6138 \quad (4.28)$$



a) - suprafață de regresie

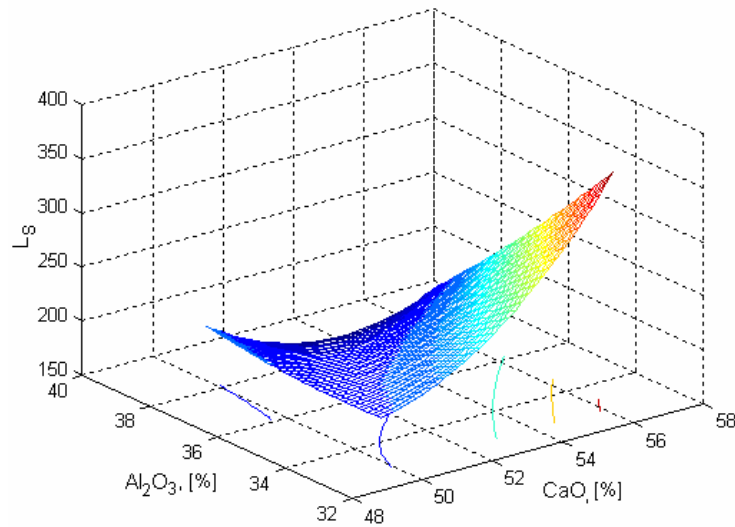


b) - curbe de nivel

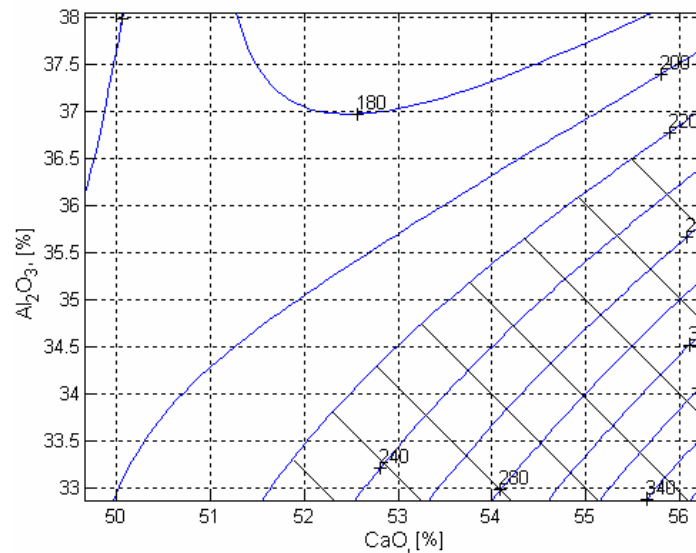
Fig.4.58. Corelația multiplă $L_S = f((\%CaO)_{med}, (\%Al_2O_3), (\%MgO))$

Punct de minim: $(MgO) = 1,758\%$; $(Al_2O_3) = 39,453\%$; $(CaO)_{med} = 52,867\%$
și $L_S = 173,241$

$$L_S (\text{MgO})_{\text{med}} = 2,9304(\% \text{CaO})^2 + 0,733(\% \text{Al}_2\text{O}_3)^2 - 5,5386(\% \text{CaO}) (\% \text{Al}_2\text{O}_3) - 102,7525(\% \text{CaO}) + 225,1419(\% \text{Al}_2\text{O}_3) - 1077,7487 \quad (4.29)$$



a) - suprafață de regresie

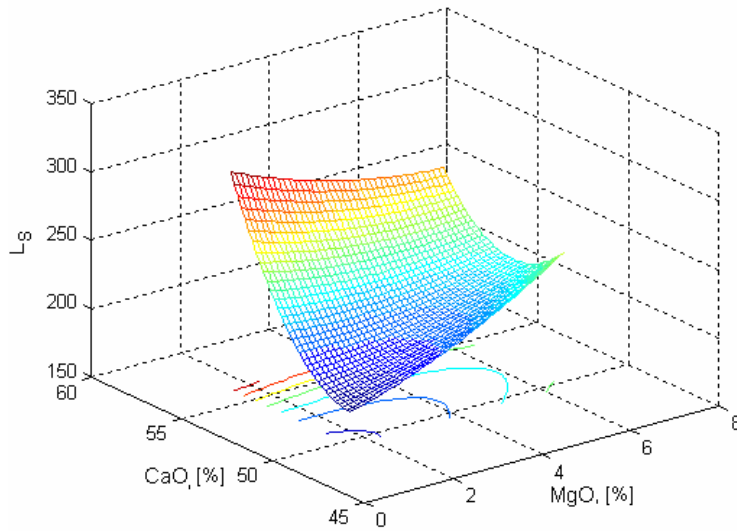


b) - curbe de nivel

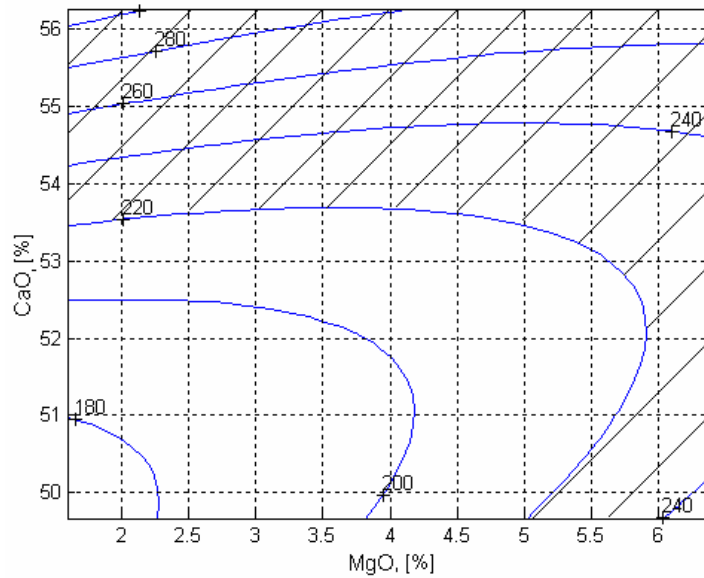
Fig.4.59. Corelația multiplă $L_S = f((\% \text{CaO}), (\text{Al}_2\text{O}_3), (\text{MgO})_{\text{med}})$

Punct șă: $(\text{MgO})_{\text{med}} = 3,667\%$; $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 34,453\%$; $(\text{CaO}) = 48,362\%$
și $L_S = 196,458$

$$L_S (Al_2O_3)_{med} = 1,3924(\%MgO)^2 + 2,9304(\%CaO)^2 - 3,589(\%MgO) (\%CaO) + 182,6657(\%MgO) - 284,183(\%CaO) + 7048,5253 \quad (4.30)$$



a) - suprafață de regresie



b) - curbe de nivel

Fig.4.60. Corelația multiplă $L_S = f((\%CaO), (\%Al_2O_3)_{med}, (\%MgO))$

Punct șa : $(MgO) = 1,672\%$; $(Al_2O_3)_{med} = 35,133\%$; $(CaO) = 48,932\%$
și $L_S = 178,392$

CORELAȚIA MULTIPLĂ $L_S = f((\%Al_2O_3), (\%MgO), (\%TiO_2))$

- limite de variație ale variabilelor:

$(Al_2O_3) = 32 - 39\%$; $(MgO) = 1 - 7\%$; $(TiO_2) = 0 - 6\%$;

- valorile medii și abaterile variabilelor:

$(Al_2O_3) = 35,133\%$; $A_{med} = 2,5263\%$; ; $(MgO) = 3,6667\%$; $A_{med} = 1,8135\%$;
 $(TiO_2) = 3,601\%$; $A_{med} = 1,6248\%$ $L_S = 204,01$; $A_{med} = 18,367$

- ecuația hipersuprafeței de regresie

$$L_S = -4,6491(\%Al_2O_3)^2 + 2,4607(\%MgO)^2 + 5,6086(\%TiO_2)^2 - 3,2697(\%Al_2O_3)(\%MgO) - 3,2829(\%MgO)(\%TiO_2) + 0,1834(\%TiO_2)(\%Al_2O_3) + 341,5091(\%Al_2O_3) + 106,8529(\%MgO) - 30,2137(\%TiO_2) - 5992,3628 \quad (4.31)$$

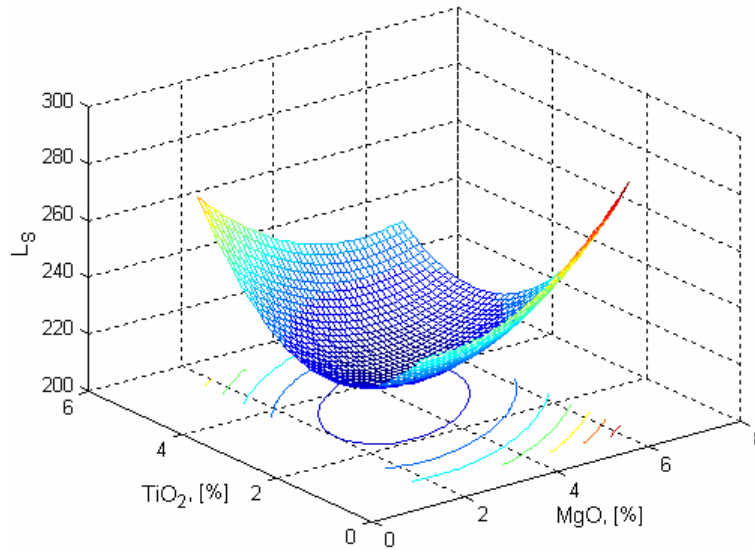
- coeficientul de corelație: $R = 0,9647$;

- abaterea de la suprafața de regresie: $S = 3,1983$

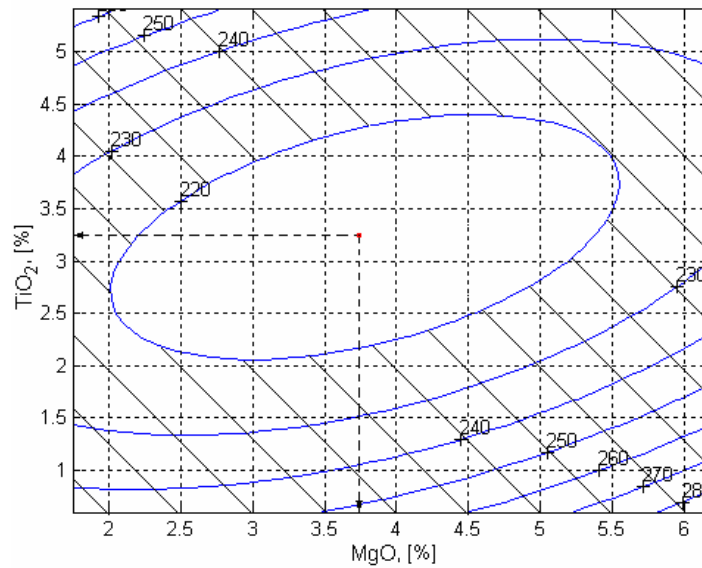
- coordonatele punctului șea sunt : $(Al_2O_3) = 35,3897\%$; $(MgO) = 3,9902\%$;
 $(TiO_2) = 32,827\%$

Deoarece aceasta hipersuprafața nu poate fi reprezentată în spațiul cu 4 dimensiuni, s-a recurs la înlocuirea, succesiv, a câte unei variabile independente cu valoarea ei medie. Aceste suprafețe, care aparțin spațiului cu 3 dimensiuni pot fi reprezentate și interpretate de tehnologi.

$$L_S (\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{med}} = 2,4607(\% \text{MgO})^2 + 5,6086(\% \text{TiO}_2)^2 - 3,2829(\% \text{MgO}) (\% \text{TiO}_2) - 8,022(\% \text{MgO}) - 23,7704(\% \text{TiO}_2) + 267,3073 \quad (4.32)$$



a) - suprafață de regresie

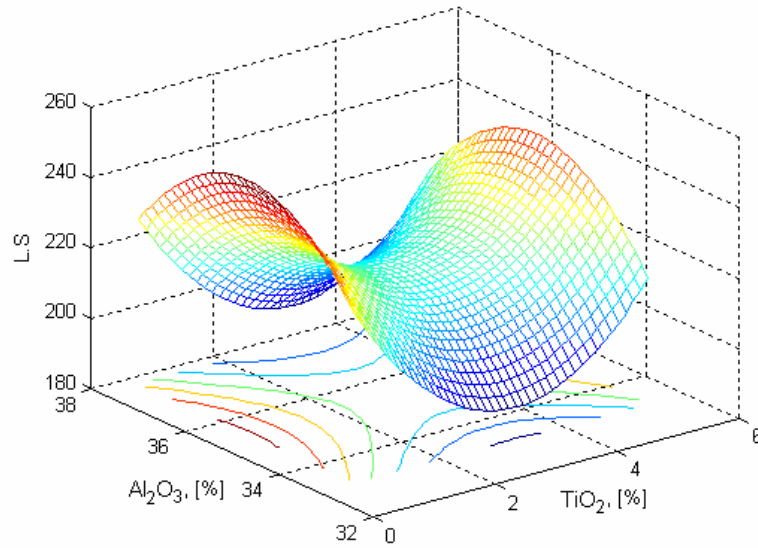


b) - curbe de nivel

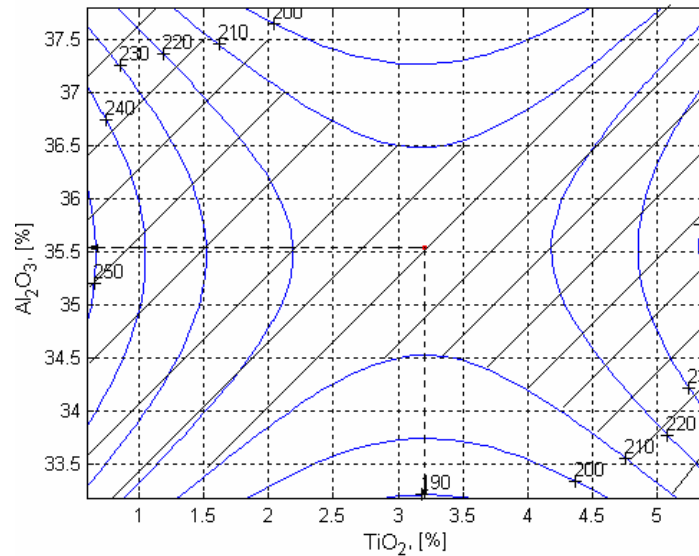
Fig.4.61. Corelația multiplă $L_S = f((\% \text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{med}}, (\% \text{TiO}_2), (\% \text{MgO}))$

Punct de minim: $(\text{MgO}) = 3,752\%$; $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{med}} = 35,133\%$; $(\text{TiO}_2) = 3,271\%$ și $L_S = 206,345$

$$L_S (\text{MgO})_{\text{med}} = 5,6086(\% \text{TiO}_2)^2 - 4,6491(\% \text{Al}_2\text{O}_3)^2 + 0,1834(\% \text{TiO}_2) (\text{Al}_2\text{O}_3) - 42,2511(\% \text{TiO}_2) + 329,5203(\% \text{Al}_2\text{O}_3) + 5567,4861 \quad (4.33)$$



a) – suprafață de regresie

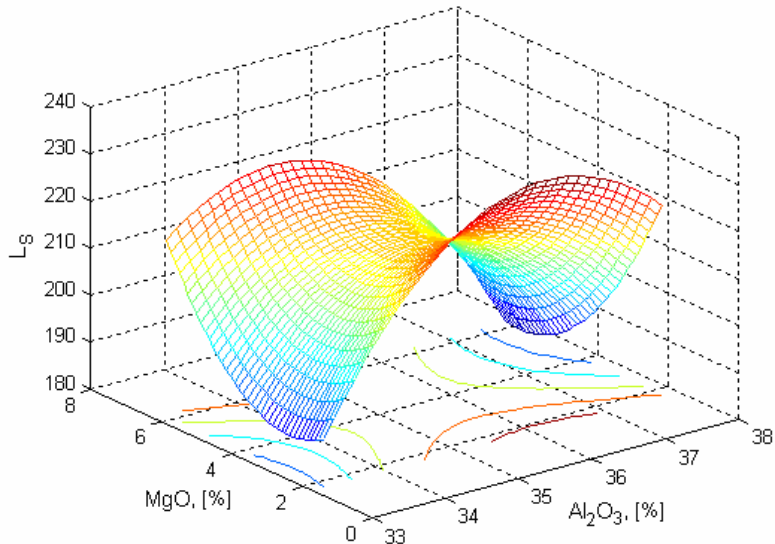


b) – curbe de nivel

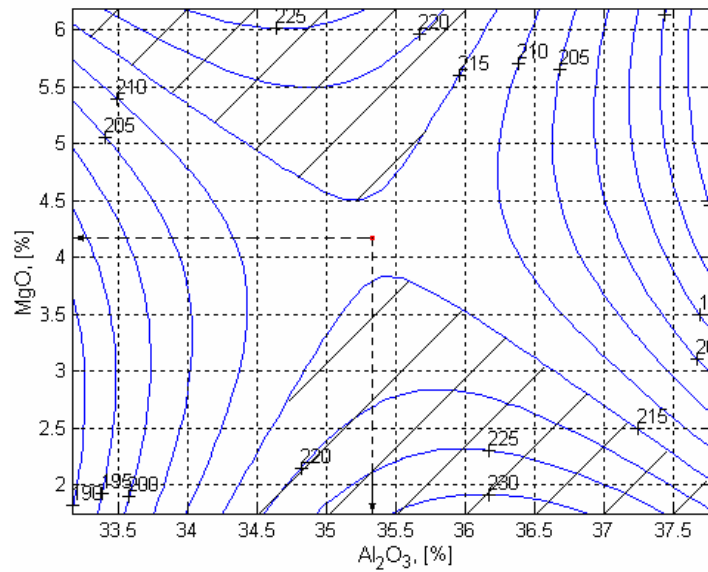
Fig.4.62. Corelația multiplă $L_S = f((\% \text{Al}_2\text{O}_3), (\% \text{MgO})_{\text{med}}, (\% \text{TiO}_2))$

Punct șă: $(\text{MgO})_{\text{med}} = 3,667\%$; $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 35,503\%$; $(\text{TiO}_2) = 3,262\%$
și $L_S = 205,236$

$$L_S (\text{TiO}_2)_{\text{med}} = - 4,6491(\% \text{Al}_2\text{O}_3)^2 + 2,4607(\% \text{MgO})^2 - 3,2697(\% \text{Al}_2\text{O}_3) (\text{MgO}) + 342,1693(\% \text{Al}_2\text{O}_3) + 95,0344(\% \text{MgO}) - 6028,4441 \quad (4.34)$$



a) - suprafață de regresie



b) - curbe de nivel

Fig.4.63. Corelația multiplă $L_S = f((\% \text{Al}_2\text{O}_3), (\% \text{MgO}), (\% \text{TiO}_2)_{\text{med}})$

Punct șa: $(\text{MgO}) = 4,202\%$; $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 35,475\%$; $(\text{TiO}_2)_{\text{med}} = 3,6\%$
și $L_S = 204,997$

4.5.2.2. Analiza tehnologică a rezultatelor

Datele prelucrate în programul EXCEL, au fost prelucrate și în programul MATLAB, cu scopul de a obține o serie de corelații triple, între un parametru dependent, definit după cum am mai specificat prin raportul de repartiție a sulfului și 3 parametri independenți, definiți de compoziția chimică a zgurii. Prin prelucrare s-au obținut o serie de corelații exprimate analitic sub forma unor funcții polinomiale, și grafic sub forma unor suprafețe diferite de cea plană, acestea prezentând punct extrem sau punct șea, nu întotdeauna coordonatele acestora fiind situate în domeniul tehnologic de variație a variabilelor. Pentru reprezentarea grafică în spațiul tridimensional se consideră pe rând un parametru constant și anume celui parametru i se atribuie o valoare egală cu cea medie, deoarece funcțiile cu trei variabile independente nu pot fi reprezentate în spațiul cu trei dimensiuni.

Pentru prelucrările în programul Matlab, am luat în considerare cei mai reprezentativi oxizi din zgură CaO , Al_2O_3 , TiO_2 și MgO , obținând astfel 4 ecuații de corelație triplă și 12 de corelație dublă (derivate din cele triple, câte 3 corelații duble pentru fiecare corelație triplă).

Pentru toate cele 4 corelații triple, coeficientul de corelație R are valori de peste 0,95 și abaterea raportului de repartiție L_S de la suprafața de corelație este de 18,37 %, ceea ce arată că aceste corelații sunt semnificative și redau foarte bine legătura dintre aceste variabile independente și raportul de desulfurare L_S .

Din cele 4 corelații triple s-au obținut 12 corelații duble, adică câte 3 corelații duble pentru fiecare corelație triplă.

Corelațiile prezentate analitic prin ecuațiile (4.19) - (4.34) și grafic în figurile 4.52 - 4.63, pentru 11 puncte de extrem sau șea este situat în domeniul tehnologic de variație a variabilelor, iar pentru 1 în afara domeniului de variație, mai precis pentru $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 39,453\%$, față de limita superioară care este de 39%.

Deși valoarea medie pentru coeficientul de repartiție a sulfului este $L_{Smed} = 204,01$ există posibilitatea ca parametrii independenți să varieze în anumite limite din domeniile tehnologice, astfel ca valorile pentru L_S să fie mai mari de 220 (domeniile hașurate).

Dacă urmărim obținerea pentru L_S a unor valori mai mari decât valoarea medie $L_{Smed} = 204,01$ în majoritatea cazurilor acest lucru este posibil fără limite de restricție pentru parametrii independenți.

Domeniile în care valorile pentru L_S sunt inferioare valorii medii sunt prezentate dublu hașurat.

Pentru valori a parametrului L_S cuprinse între valoare medie și 220 se pot determina limitele de variație pentru parametrii independenți.

4.5.2.3. Concluzii

Pe baza rezultatelor obținute din prelucrarea datelor experimentale, a analizei tehnologice prezentate anterior, se pot enunța următoarele concluzii:

- raportul de repartiție a sulfului este puternic influențat de principalii oxizi din zgura utilizată în cadrul experimentărilor, și anume; CaO, Al₂O₃, TiO₂ și CaO;
- pentru corelațiile obținute, valoarea coeficienților de corelație fiind de peste 0,95 conduce la afirmația că acestea sunt reprezentative, fiind relativ ușor de observat, mai ales în reprezentările grafice, influența oxizilor asupra coeficientului de repartiție a sulfului;
- reprezentările grafice permit stabilirea valorilor pentru parametrii independenți (pentru oxizii din zgură) astfel încât să rezulte pentru raportul de repartiție a sulfului valoarea dorită;
- având în vedere influența cumulată a oxizilor asupra raportului de repartiție, pentru conținuturi de oxizi a căror valori sunt cuprinse în limitele tehnologice. Se pot obține pentru L_S valori superioare celei medii;
- corelațiile obținute sunt utile atât pentru cercetare cât și pentru practica elaborării oțelului, respectiv tratării acestuia cu zguri sintetice în instalații de tip L.F.

5. VERIFICAREA INDUSTRIALĂ A REZULTATELOR CERCETĂRII

În urma cercetărilor și experimentărilor efectuate la nivel de laborator, precum și a prelucrărilor matematice a datelor obținute (o parte direct prin intermediul aparatelor de măsură și control, iar o altă parte prin determinări de laborator) în programele EXCEL și MATLAB, au rezultat o serie de corelații simple și multiple (duble și triple) privind procesul de desulfurare și dezoxidare a oțelului cu zguri sintetice.

Pe baza valorilor coeficienților de corelație, a abaterilor de la ecuațiile de corelație, a reprezentărilor grafice și a analizelor matematice și tehnologice, am considerat că rezultatele corespund realității din practica curentă a elaborării și turnării oțelului.

Uzina în care s-au desfășurat experimentările pentru verificarea industrială a datelor are în dotare un cuptor electric cu arc tip EBT de capacitate 100 tone prezentat în figura 5.1.

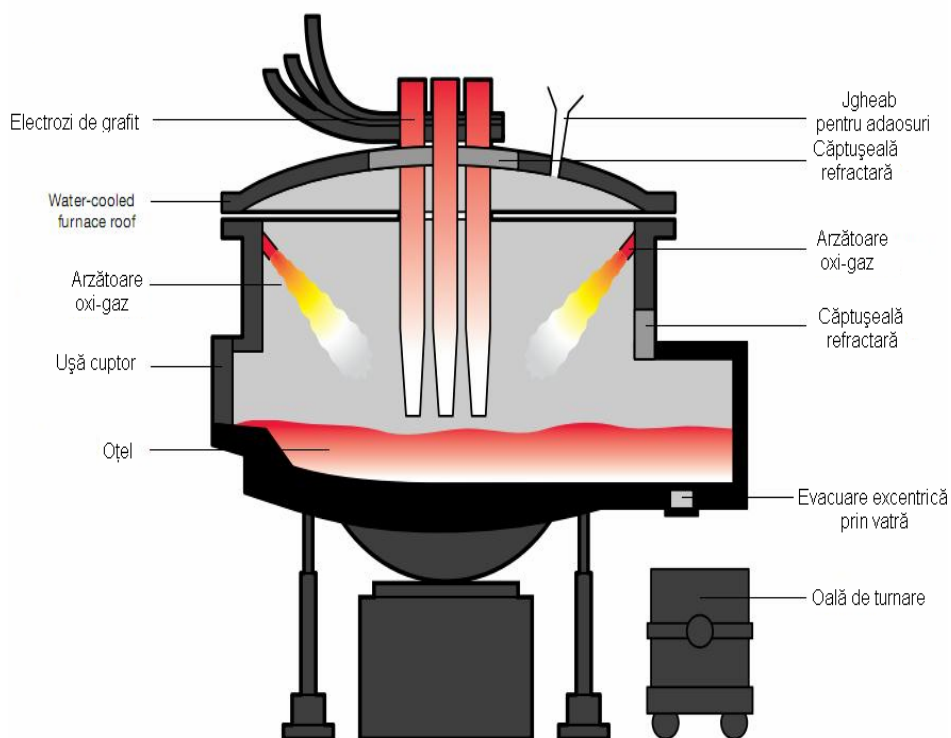


Fig.5.1. Cuptor electric cu arc tip EBT

Principalele operații și faze tehnologice ale procesului de elaborare oțel în cuptorul electric cu arc sunt (fig.5.2): ajustare, încărcarea și încălzirea, topirea, afinarea și evacuarea șarjei de oțel din cuptor.

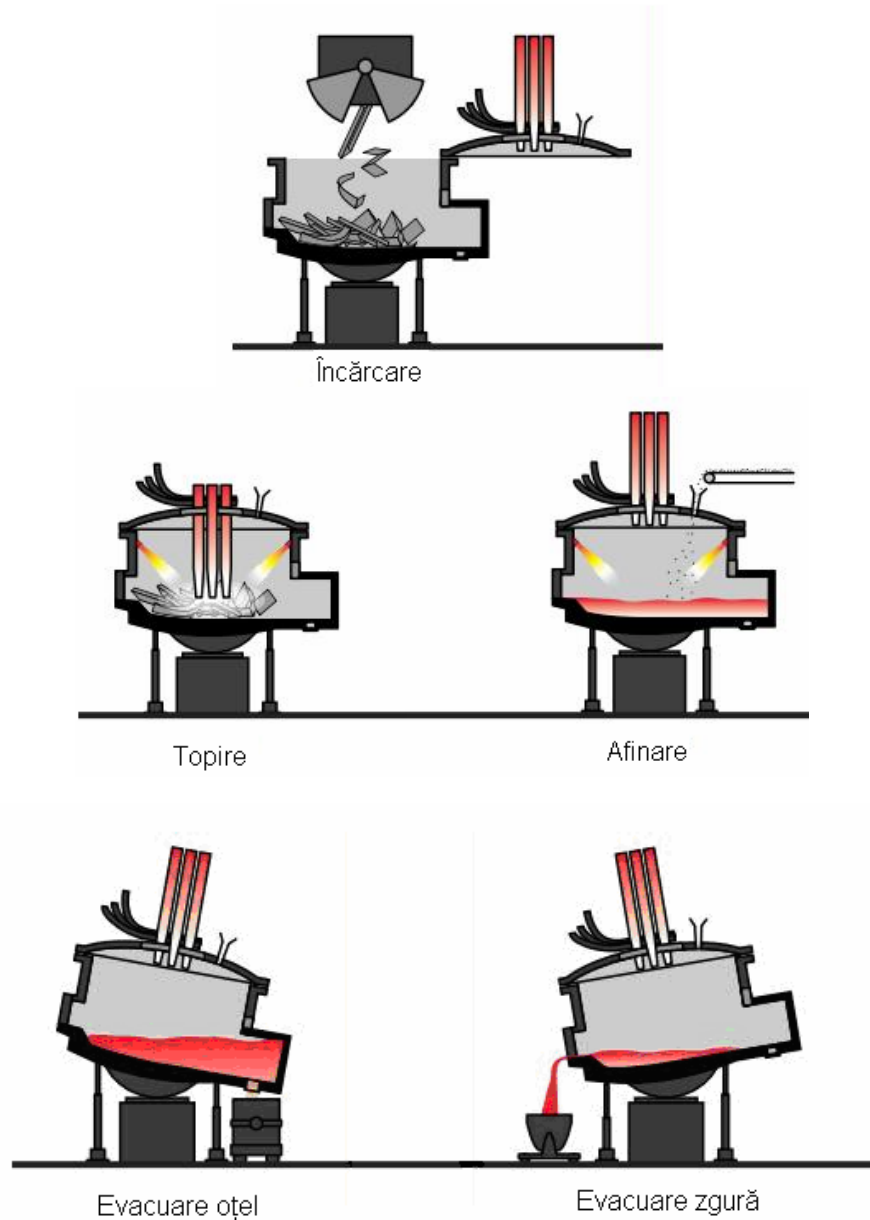


Fig.5.2. Fazele tehnologice ale elaborării oțelului în cuptorul electric cu arc [25]

Procedeul LF (Ladle Furnace) valorifică potențialul efect al rafinării oțelului prin încălzirea cu arc electric la presiune atmosferică și amestecării sub influența injectării gazelor inerte.

Schema de principiu a instalației LF de rafinare a oțelului lichid este prezentată în figura 5.3, iar etapele tratamentului secundar al oțelului în figura 5.4.

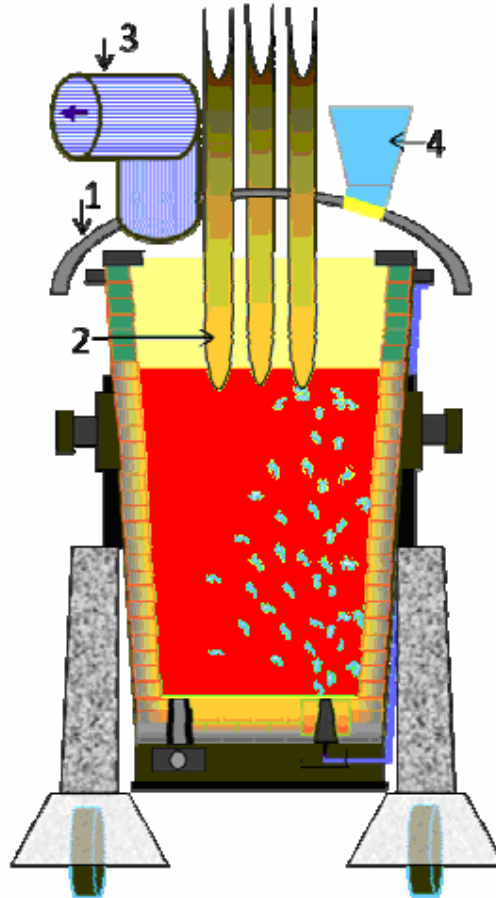


Fig.5.3. Instalația LF:

1 - bolta refractară; 2 - electrozi; 3 - hota evacuare gaze; 4 - sistem aliere



Fig.5.4. Rafinarea pe LF:

a - încălzirea oalei; *b* - evacuarea oțelului din cuptor; *c* - transportul oalei;
d - rafinare pe LF

Ca urmare rezultatele obținute au fost verificate la nivel industrial la o oțelăria electrică echipată cu cuptor cu arc electric tip E.B.T., instalație de tratament secundar de tip L.F. și turnare continuă, pe un lot de trei șarje (nr. 2, 3 și 4) urmărite de la încărcătură până la terminarea turnării și comparate cu șarja nr. 1 (șarjă de referință).

Încărcătura metalică a fost alcătuită din câte trei bene pentru fiecare șarjă, structura acestora fiind prezentată în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Structura încărcăturii metalice

Nr. șarjă	Fier vechi ușor, [t]	Fier vechi greu, [t]	Rebut țeavă, [t]	E.6 (baloți tablă), [t]	Greutate totală șarjă, [t]
1.	22,1	40,9	22,4	39,4	124,8
2.	20,3	40,6	23,1	42,2	126,2
3.	18,5	37,5	31,6	37,9	126,5
4.	21,9	41,1	22,3	39,9	125,2

Materialele utilizate pentru formarea zgurii în agregatul de elaborare, atât din punct de vedere cantitativ, precum și consumul de oxigen sunt prezentate în tabelul 5.2, iar din punct de vedere calitativ în tabelele A2 – A10 Anexă (varul dolomitico poate fi înlocuit cu TOPEX – MgO - CSC.)

Tabelul 5.2. Materiale pentru formarea zgurii

Nr. șarjă	Var bulgări, [kg]	Var dolomitic, [kg]	Grafit insuflat, [kg]	Oxigen insuflat, [Nm ³]
1.	4112	1603	1008	2949
2.	3824	1427	873	2742
3.	4162	1573	1024	3245
4.	3952	1498	907	2967

Menționez că atât varul bulgări cât și varul dolomitic înainte de introducerea în cuptor, au fost supuse procesului de calcinare în vederea eliminării umidității absorbite din aer (a se evita o sursă de hidrogen pentru oțel, precum și producerea unor reacții violente, de foarte multe ori cu consecințe grave pentru personal care deservește cuptorul), mai ales că oțelăria nu mai dispune de fabrică de var proprie.

La terminarea topirii s-au prelevat probe de oțel și de zgură în vederea determinării compoziției chimice a acestora și s-a măsurat temperatura băii metalice.

Compoziția chimică a oțelului la topire este prezentată în tabelul 5.3.

Tabelul 5.3. Compoziția chimică a oțelului la topire

Nr. șarjă	Compoziția chimică, %										
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo	As	Al
1.	0,12	0,10	0,01	0,071	0,009	0,06	0,09	0,15	0,04	0,008	0,675
2.	0,1	0,09	0,01	0,068	0,008	0,11	0,08	0,2	0,05	0,01	0,774
3.	0,06	0,08	0,01	0,069	0,006	0,07	0,09	0,16	0,05	0,011	0,317
4.	0,06	0,07	0,01	0,072	0,006	0,08	0,06	0,14	0,08	0,007	0,273

Compoziția chimică a zgurii la terminarea topirii se prezintă în tabelul 5.4.

Tabelul 5.4. Compoziția chimică a zgurii la terminarea topirii

Nr. șarjă	Compoziția chimică, %										(CaO)/(SiO ₂)
	S	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	FeO	
1.	0,098	5,65	31,43	1,06	9,59	7,56	4,65	0,357	10,87	25,88	2,89
2.	0,071	5,06	25,16	1,11	11,21	6,81	4,45	0,263	11,08	30,27	2,27
3.	0,104	5,44	29,11	0,98	9,12	6,24	4,72	0,298	12,67	24,63	2,29
4.	0,084	5,55	33,33	1,08	8,03	8,61	4,55	0,353	12,38	28,317	2,69

Temperatura oțelului la topire și evacuare, precum și durata evacuării se prezintă în tabelul 5.5, iar în tabelul 5.6 compoziția oțelului la evacuare din cuptor, inclusiv conținutul de oxigen (s-a luat în considerare momentul terminării evacuării, proba s-a prelevat din oală la 3-5 min. de la terminarea umplerii).

Tabelul 5.5. Temperatura oțelului și durata evacuării

Nr. șarjă	Temperatura oțelului, [°C]		Durata evacuare, [min]
	topire	evacuare	
1.	1549	1633	5
2.	1538	1647	4
3.	1542	1639	5
4.	1547	1642	5

Tabelul 5.6. Compoziția chimică a oțelului la finalul evacuării din cuptor

Nr șarjă	Compoziția chimică, %											[O] ppm
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo	As	Al	
1.	0,15	0,53	0,17	0,061	0,008	0,06	0,09	0,13	0,04	0,008	0,275	158
2.	0,16	0,65	0,21	0,064	0,006	0,11	0,08	0,18	0,05	0,01	0,223	169
3.	0,15	0,62	0,24	0,062	0,006	0,07	0,09	0,14	0,05	0,011	0,117	152
4.	0,14	0,67	0,23	0,064	0,007	0,08	0,06	0,13	0,08	0,007	0,263	151

În timpul evacuării în oala de turnare au fost adăugate materiale pentru dezoxidare și corecția compoziției chimice a oțelului, precum și pentru formarea zgurii în oala de turnare, conform tabelului 5.7. Începutul adaosului de materiale s-a efectuat când oala de turnare a fost umplută în proporție de 20 - 25%, ordinea acestora fiind FeSi, Cocs, SiMn, FeMn, var și TOPEX CA 25, procesul de adaos desfășurându-se într-un flux continuu de la startul adaosului la final.

La finalul evacuării și adaosului de materiale, oala de turnare este transportată cu ajutorul macaralei de 175 t la instalația de tratament secundar de tip L.F., unde are loc barbotarea oțelului cu argon, adaosuri de materiale pentru formarea zgurii sintetice pentru rafinarea oțelului, precum și reglarea compoziției chimice și temperaturii băii metalice.

Menționez că am considerat compoziția chimică a oțelului la intrarea în instalația de tratament secundar L. F. ca fiind aceeași cu cea de la evacuare, din datele practice diferențele sunt nesemnificative.

În instalația de tratament secundar se continuă procesul de formare a zgurii reducătoare, ce are ca principal rol realizarea desulfurării și dezoxidării, dar totodată trebuie să aibă caracteristici optime (vâscozitate, bazicitate, etc.) pentru intensificarea proceselor de degazare și decantare a incluziunilor.

Materialele pentru formarea zgurii sintetice și momentul adaosului sunt prezentate în tabelul 5.7. Primul și al doilea adaos au rol de formare a zgurii sintetice cu capacitate ridicată de desulfurare și dezoxidare, iar ultimele două adaosuri pentru transformarea acestora în una cu capacitate de izolare a băii cât mai mare, în acest sens nu întotdeauna este necesar al patrulea adaos de var (adaosul se face în funcție de programarea turnării).

Tabelul 5.7. Adaosurile efectuate în oala de turnare în timpul evacuării și tratării oțelului în L.F.

Nr. șarjă	Adaos de materiale la evacuarea în oală, [kg]								
	Var	Topex CA25	Bauxită	Oxid de titan	Zgură de la fabricarea Ti	FeMn,	SiMn,	FeSi,	Cocs,
Primul adaos la evacuare oțelului din cuptor în oală									
1.	500	400	-	-	-	270	509	293	92
2.	500	400	-	15	65	290	494	297	89
3.	500	400	-	15	65	298	505	299	91
4.	500	400	-	15	65	222	488	290	91
Al II-lea adaos după 3 - 5 minute de la începerea tratamentului în L.F.									
1.	500	-	200	-	-	-	-	-	-
2.	500	-	200	-	100	-	-	-	-
3.	500	-	200	-	100	-	-	-	-
4.	500	-	200	50	-	-	-	-	-
Al III-lea adaos după 10 -15 minute de la începerea tratamentului în L.F.									Al+SiCa
1.	500	-	-	-	-	70	70	65	50+85
2.	500	-	-	-	-	60	60	160	50+85
3.	500	-	-	-	-	50	0	50	50+85
4.	500	-	-	-	-	100	150	60	50+85
Al IV-lea adaos cu cca. 10 minute înaintea terminării tratamentului în L.F.									
1.	500	-	-	-	-	-	-	-	-
2.	500	-	-	-	-	-	-	-	-
3.	500	-	-	-	-	-	-	-	-
4.	500	-	-	-	-	-	-	-	-

Valorile obținute pentru parametrii barbotării oțelului cu argon se prezintă în tabelul 5.8.

Tabelul 5.8. Parametrii procesării oțelului în oală (L.F.)

Nr. șarjă	Timp tratament L.F., [min]	Timp menținere oțel în oală, [min]	Debit Argon, [l/min]	Presiune Argon, [bar]
1.	85	123	555	4,5
2.	73	119	586	4,7
3.	69	114	550	4,2
4.	56	96	570	4,8

După aproximativ 1-2 minute de la inițierea procesului de barbotare cu argon, concomitent cu acesta se începe procesul de încălzirea a oțelului. Evoluția temperaturii oțelului pe parcursul tratamentului secundar este prezentată în tabelul 5.9.

Tabelul 5.9. Evoluția temperaturii oțelului pe durata procesării în oală (L.F.)

Nr. șarjă	Temperatura în oala de turnare, [°C]	Observații
1.	a)1561; b)1634; c)1630; d) 1621;	a) început de tratament; b) după 20min.; c) după 40min.; d) final de tratament
2.	a)1564; b)1632; c)1627; d) 1618;	a) început de tratament; b) după 20min.; c) după 40min.; d) final de tratament
3.	a)1547; b)1629; c)1631; d) 1604;	a) început de tratament; b) după 20min.; c) după 40min.; d) final de tratament
4.	a)1558; b)1641; c)1633; d) 1611;	a) început de tratament; b) după 20min.; c) după 40min.; d) final de tratament.

Înainte de efectuarea celui de-al doilea adaos de amestec reducător s-a prelevat probă de zgură, iar compoziția chimică se prezintă în tabelul 5.10.

Tabelul 5.10. Compoziția chimică a zgurii înainte adaosului II

Nr. șarjă	Compoziția chimică a zgurii,%										
	S	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	FeO
1.	0,536	22,86	51,87	0,301	7,32	0,004	0,021	7,32	0,05	0,09	0,0041
2.	0,708	33,23	52,02	0,32	5,22	0,21	0,034	3,36	3,78	0,64	0,0032
3.	0,812	32,25	53,03	0,55	6,12	0,31	0,026	3,16	3,24	0,59	0,0028
4.	0,781	33,45	52,14	0,32	6,05	0,34	0,023	3,38	3,51	0,61	0,0033

Înainte de efectuarea celui de al treilea adaos de amestec reductor, respectiv înainte adaosului de feroaliaje pentru corecția compoziției chimice a oțelului și a imersării sârmei de aluminiu și a silicocalciului sub formă de fir umplut, s-a prelevat probă de oțel și zgură. Compoziția chimică a acestora se prezintă în tabelele 5.11. și 5.12.

Cu aproximativ 15-18 minute înainte de a se transporta oala cu oțel la instalația de turnare continuă (T.C.) se începe imersia firului de aluminiu, după imersarea acestuia se respectă o pauză de 5-6 minute cu barbotare foarte redusă apoi se trece la imersarea firului de silico-calcium.

Tabelul 5.11 Compoziția chimică a oțelului înainte adaosului III (imersării de Al sub formă de sârmă și SiCa sub formă de fir umplut în oală (LF))

Nr. șarjă	Compoziția chimică a oțelului,%											[O] ppm
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo	As	Al	
1.	0,15	0,74	0,22	0,030	0,014	0,09	0,11	0,16	0,06	0,008	0,22	82
2.	0,14	0,72	0,20	0,028	0,013	0,10	0,09	0,19	0,05	0,012	0,24	75
3.	0,15	0,71	0,23	0,028	0,012	0,08	0,10	0,16	0,05	0,011	0,23	79
4.	0,16	0,74	0,22	0,029	0,015	0,13	0,08	0,17	0,04	0,007	0,23	78

Tabelul 5.12 Compoziția chimică a zgurii înaintea adaosului III (imersării de Al sub formă de sârmă și SiCa sub formă de fir umplut în oală (LF))

Nr. șarjă	Compoziția chimică a zgurii, %										
	S	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	FeO
1.	0,736	21,86	51,87	0,301	7,32	0,04	0,021	7,36	0,05	0,11	0,0041
2.	1,008	27,42	56,86	0,26	3,81	0,08	0,032	5,39	2,36	0,57	0,0032
3.	1,102	28,13	55,62	0,27	3,98	0,07	0,034	5,78	2,58	0,56	0,0028
4.	1,087	28,92	55,32	0,23	3,91	0,08	0,029	5,67	3,45	0,62	0,0034

Am considerat intervalul de timp de la terminarea evacuării (adaosul de var și Topex pentru formarea zgurii sintetice până la imersarea firului umplut cu SiCa) ca fiind cea aferentă dezoxidării cu zgură sintetică.

Compoziția chimică a zgurii la înaintea ultimului adaos se prezintă în tabelul 5.13.

Tabelul 5.13 Compoziția chimică a zgurii înaintea adaosului IV

Nr. șarjă	Compoziția chimică a zgurii, %										
	S	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	FeO
1.	0,632	18,86	51,87	0,301	7,32	0,04	0,021	11,32	0,05	0,11	0,0041
2.	0,835	23,29	64,76	0,351	3,05	0,038	0,027	4,70	1,76	0,43	0,0053
3.	0,849	24,09	63,74	0,324	3,54	0,041	0,022	4,68	1,81	0,44	0,0044
4.	0,828	23,87	64,94	0,332	3,65	0,035	0,0	4,67	1,87	0,47	0,0044

Compoziția chimică a oțelului și zgurii la terminarea procesului de rafinare (înaintea transportului oalei cu oțel lichid la instalația de turnare continuă) se prezintă în tabelele 5.14, respectiv 5.15.

Tabelul 5.14. Compoziția chimică a oțelului la finalul tratamentului în oală (L.F.)

Nr. șarjă	Compoziția chimică a oțelului, %											[O] ppm
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo	As	Al	
1.	0,15	0,74	0,29	0,009	0,014	0,09	0,11	0,16	0,06	0,008	0,32	38
2.	0,14	0,72	0,31	0,007	0,013	0,10	0,09	0,19	0,05	0,012	0,34	33
3.	0,15	0,71	0,30	0,006	0,012	0,08	0,10	0,16	0,05	0,011	0,31	36
4.	0,16	0,74	0,28	0,008	0,015	0,13	0,08	0,17	0,04	0,007	0,33	35

Tabelul 5.15. Compoziția chimică a zgurii la finalul tratamentului în oală (L.F.)

Nr. șarjă	Compoziția chimică a zgurii, %										
	S	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	FeO
1.	0,536	18,86	51,87	0,301	7,32	0,04	0,021	11,32	0,05	0,11	0,0041
2.	0,677	20,50	68,32	0,292	3,4	0,04	0,022	4,56	1,75	0,09	0,042
3.	0,681	22,45	67,57	0,283	3,54	0,04	0,033	4,89	1,65	0,08	0,038
4.	0,658	22,66	67,53	0,253	3,68	0,05	0,038	4,88	1,72	0,07	0,037

Analizând evoluția compoziției chimice a zgurii pe durata tratamentului se observă următoarele:

- compoziția chimică formată după primul adaos până la al doilea adaos este în limitele celei de la cercetările experimentale (recomandărilor tehnologice);
- pe perioada dintre adaosul al II-lea și al III-lea, compoziția chimică a zgurii se încadrează în limitele celor utilizate în cadrul experimentărilor în fază de laborator, cu o creștere a conținutului de CaO și o scăderea a conținutului de Al_2O_3 și TiO_2 ;
- după adaosul al III-lea format numai din var, crește CaO ajungând la limita maximă pentru aceste zguri și scade Al_2O_3 și TiO_2 ; am considerat că după imersare procesul de desulfurare și dezoxidare cu zguri sintetice practic încetează, având loc în continuare decantarea incluziunilor nemetalice și gazele.
- adaosul al IV-lea se face cu scopul de a crește putere de izolare termică a zgurii pe de o parte, iar pe de altă parte de a nu permite pătrunderea gazelor din atmosferă în baia de oțel din oala de turnare.

Pentru a se evidenția evoluția și eficiența procesului de desulfurare cu zguri sintetice ce are loc pe parcursul tratamentului secundar, conținutul de sulf măsurat și analizat, pentru cele patru șarje, se poate vizualiza în tabelul 5.16.

Tabelul 5.16. Evoluția conținutului de sulf în oțel și a randamentului de desulfurare

Nr. șarjă	[%S] _{ev}	[%S] _{i.im.}	[%S] _f	$\eta_{1.s}$, [%]	$\eta_{2.s}$, [%]	$\eta_{f.s}$ [%]	$P_{1.s}$, [%]	$P_{2.s}$, [%]
0	1	2	3	4	5	6	7	8
1.	0,061	0,030	0,009	50,81	70,00	50,81 + 34,26 = 85,23	60,78	39,22
2.	0,064	0,028	0,007	56,25	75,00	56,25 + 43,75 = 90,00	63,16	36,84
3.	0,062	0,028	0,006	54,83	78,57	54,83 + 35,48 = 90,31	60,71	39,29
4.	0,064	0,029	0,008	54,68	72,41	54,68 + 32,81 = 87,49	62,50	37,50

$$\eta_{1.s} = \frac{(1) - (2)}{(1)} 100, [\%]$$

$$\eta_{2.s} = \frac{(2) - (3)}{(2)} 100, [\%]$$

$$\eta_{f.s} = \frac{(1) - (3)}{(1)} 100 = \frac{(1) - (2)}{(1)} 100 + \frac{(2) - (3)}{(1)} 100, [\%]$$

$$P_{1.s} = \frac{(1) - (2)}{(1) - (3)} 100, [\%]$$

$$P_{2.S.} = \frac{(2) - (3)}{(1) - (3)} 100, [\%]$$

unde:

- $\eta_{1.S}$ [%], randamentul de desulfurare cu zgură sintetică;
- $\eta_{2.S}$ - randamentul de desulfurare cu SiCa imersat sub formă de fir umplut;
- $\eta_{f.S}$ - randamentul final de desulfurare;
- $P_{1.S.}$ - ponderea îndepărtării sulfului cu zgură sintetică;
- $P_{2.S.}$ - ponderea îndepărtării sulfului cu SiCa imersat în baia de oțel lichid sub formă de fir umplut.

Din analiza datelor prezentate mai sus, rezultă că pentru zgurile cu conținut de CaO = 50 - 54% și TiO₂ = 3,5 - 5,5%, (CaO)/(TiO₂) = 10-13, valorile pentru randamentul de îndepărtare a sulfului pentru cele trei șarje experimentale (56,25%; 54,83% și 54,68%), se încadrează în limitele rezultate din experimentările în fază de laborator, acestea fiind de 45 - 58% , 35 - 55% și respectiv 48 - 57% (fig. 4.5; fig. 4.7 și fig. 4.15).

Adaosul specific de amestec reducător pentru cele trei șarje a fost de 2,15 - 2,2 %, iar datele rezultate din figura 4.27 și relația (4.12) (și figura 4.38) confirmă valabilitatea relațiilor de corelație.

În tabelul 5.17 se prezintă corespondența între valorile pentru randamentul de îndepărtare a sulfului rezultat din experimentările industriale și cele rezultate din ecuațiile de corelație pentru cei mai reprezentativi parametri independenți.

Tabelul 5.17. Date comparative la experimentări în fază de laborator și industrială

Nr. sarjă	Parametrul independent	η_s exper. Industriale %	η_s exper. Laborator %	Figura/ Relația	$\Delta\eta_s = ((2)-(3))/(2) \%$
0	1	2	3	4	5
2	(CaO) = 52,07%	56,25	57,06	Fig.4.5	-1,42
	(TiO ₂) = 4,51%		52,02	Fig.4.7	+7,52
	(CaO)/(TiO ₂) = 11,55		53,18	Fig.4.15	+5,45
	q = 2,2%; (CaO)- Excel		57,12	Fig.4.27	-1,54
	q = 2,2%; (CaO)- Matlab		57,25	Fig.4.38/(4.12)	- 1,7
3	(CaO) = 53,03%	54,83	56,09	Fig.4.5	-2,29
	(TiO ₂) = 5,24%		52,16	Fig.4.7	+4,87
	(CaO)/(TiO ₂) = 10,11		51,87	Fig.4.15	+6,13
	q = 2,2%; (CaO)- Excel		55,34	Fig.4.27	-2,75
	q = 2,2%; (CaO)- Matlab		56,03	Fig.4.38/(4.12)	-2,19
4	(CaO) = 50,74%	54,68	52,34	Fig.4.5	+4,28
	(TiO ₂) = 4,76%		53,03	Fig.4.7	+3,02
	(CaO)/(TiO ₂) = 10,66		51,56	Fig.4.15	+6,06
	q = 2,15%; (CaO)- Excel		52,55	Fig.4.27	+3,89
	q = 2,15%; (CaO)- Matlab		51,88	Fig.4.38/(4.12)	+5,12

Analizând rezultatele obținute la experimentările industriale, referitor la desulfurarea cu zguri sintetice rezultă următoarele concluzii:

- se confirmă în practică valabilitatea corelațiilor obținute la experimentările în fază de laborator;
- randamentul de desulfurare cu zguri sintetice este cuprins între 50 - 55%, cel de desulfurare la imersia în baia metalică a sârmei de aluminiu și a firului umplut cu SiCa între 70 - 80%;
- randamentul total (final) de desulfurare cu zguri sintetice în instalația L.F. este cuprins între limitele 81 -91%;
- în condițiile din practică ponderea desulfurării cu zgurii sintetice este de 60 - 65%, iar aceea realizată la imersarea sârmei de aluminiu și a firului umplut cu SiCa de 35 -40%.

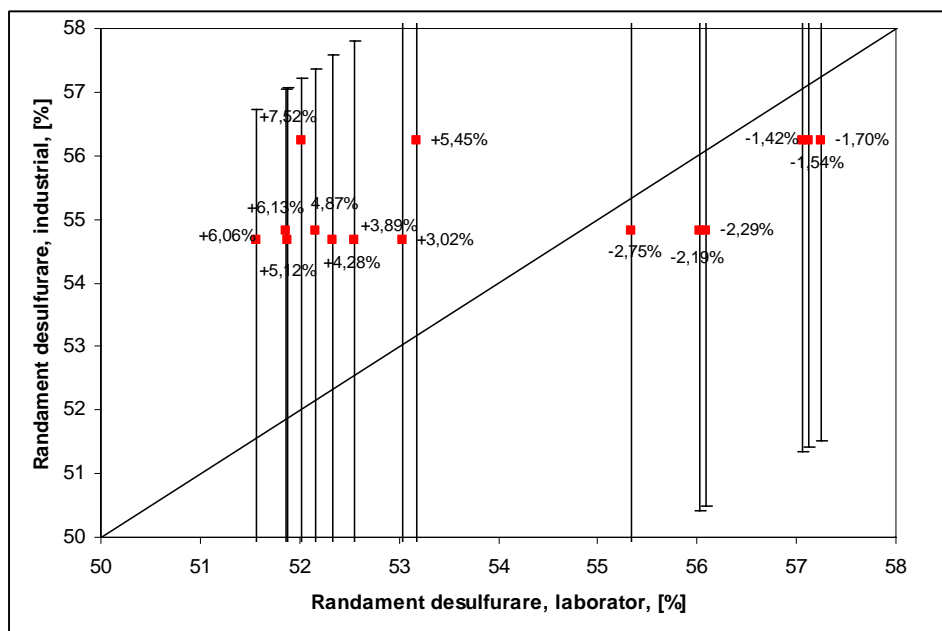


Fig.5.5. Comparație între randamentele de desulfurare rezultate din experimentările de laborator și cele obținute prin experimentări industriale (pe grafice sunt prezentate erorile dintre rezultatele obținute în laborator și cele industriale, segmentele verticale reprezentând intervalele de eroare $\pm 10\%$)

Pentru a se evidenția evoluția și eficiența procesului de dezoxidare cu zguri sintetice ce are loc pe parcursul tratamentului secundar, conținutul de oxigen măsurat și analizat, pentru cele patru șarje, se poate vizualiza în tabelul 5.18.

Tabelul 5.18. Evoluția conținutului de oxigen în oțel și a randamentului de dezoxidare

Nr. șarjă	[O] _{ev} ppm	[O] _{i.im} ppm	[O] _f	η _{1-o} , [%]	η _{2-o} , [%]	η _{f-o} [%]	P _{1.o} , [%]	P _{2.o} , [%]
0	1	2	3	4	5	6	7	8
1.	158	82	38	48,10	53,68	48,10+27,85 = 75,95	63,33	36,67
2.	155	75	33	50,32	56,01	50,32+27,10 = 77,42	65,58	34,42
3.	153	79	36	48,37	54,43	48,37 + 28,10 = 76,47	63,25	36,75
4.	151	78	35	48,34	55,13	48,34+ 28,48 = 76,82	62,93	37,07

$$\eta_{1-o} = \frac{(1)-(2)}{(1)} 100, [\%]$$

$$\eta_{2-o} = \frac{(2)-(3)}{(2)} 100, [\%]$$

$$\eta_{f-o} = \frac{(1)-(3)}{(1)} 100) = \frac{(1)-(2)}{(1)} 100 + \frac{(2)-(3)}{(1)} 100, [\%]$$

$$P_{1.o} = \frac{(1)-(2)}{(1)-(3)} 100, [\%]$$

$$P_{2.o} = \frac{(2)-(3)}{(1)-(3)} 100, [\%]$$

unde:

- η_{1-o} - randamentul de dezoxidare cu zgură sintetică;
- η_{2-o} - randamentul de dezoxidare cu dezoxidanți imersați în baia metalică, sub formă de sârmă de aluminiu și de fir umplut cu SiCa;
- η_{f-o} - randamentul final de dezoxidare;
- P_{1.o} - ponderea îndepărtării oxigenului cu zgură sintetică;
- P_{2.o} - ponderea îndepărtării oxigenului cu dezoxidanți imersați în baia metalică, aluminiu sub formă de sârmă și SiCa sub formă de fir umplut.

Din analiza datelor prezentate mai sus, rezultă că pentru zgurile cu conținut de CaO = 50 - 54% și TiO₂ = 3,5 - 5,5%, (CaO)/(TiO₂) = 10-13, valorile pentru randamentul de îndepărtare a oxigenului pentru cele trei șarje experimentale (50,32%; 48,37% și 48,34%), se încadrează în limitele rezultate din experimentările în fază de laborator, acestea fiind de 45 - 50% , 47 - 52% și respectiv 45 - 51% (fig 4.10; fig 4.12 și fig. 4.20).

Adaosul specific de reducător pentru cele trei șarje a fost de 2,15 - 2,2 %, iar datele rezultate din figura 4.28 și relația (4.16) (și fig. 4.42) confirmă valabilitatea relațiilor de corelație.

În tabelul 5.19 se prezintă corespondența între valorile pentru randamentul de îndepărtare a oxigenului rezultat din experimentările industriale și cele rezultate din ecuațiile de corelație pentru cei mai reprezentativi parametri independenți.

Tabelul 5.19. Date comparative la experimentări în fază de laborator și industrială

Nr. sarjă	Parametrul independent	η_0 exper. Industriale %	η_0 exper. Laborator %	Figura/ Relația	$\Delta\eta_0 = ((2)-(3))/(2) \%$
0	1	2	3	4	5
2	(CaO) = 52,07%	50,32	50,06	Fig.4.10.	+ 0,517
	(TiO ₂) = 4,51%		51,05	Fig.4.12	- 1,45
	(CaO)/(TiO ₂) = 11,55		50,08	Fig.4.20	+ 0,48
	q = 2,2%; (CaO)- Excel		54,82	Fig.4.28	- 6,97
	q = 2,2%; (CaO)- Matlab		55,80	Fig.4.42/(4.16)	- 10,89
3	(CaO) = 53,03%	48,37	45,49	Fig.4.10.	+ 5,95
	(TiO ₂) = 5,24%		46,57	Fig.4.12	+ 3,72
	(CaO)/(TiO ₂) = 10,11		45,32	Fig.4.20	+ 6,31
	q = 2,2%; (CaO)- Excel		52,33	Fig.4.28	- 8,13
	q = 2,2%; (CaO)- Matlab		53,03	Fig.4.42/(4.16)	- 9,63
4	(CaO) = 50,74%	48,34	47,57	Fig.4.10.	+ 1,59
	(TiO ₂) = 4,76%		47,17	Fig.4.12	+ 2,42
	(CaO)/(TiO ₂) = 10,66		51,65	Fig.4.20	- 6,85
	q = 2,2%; (CaO)- Excel		49,58	Fig.4.28	- 2,56
	q = 2,15%; (CaO)- Matlab		48,99	Fig.4.42/(4.16)	- 1,34

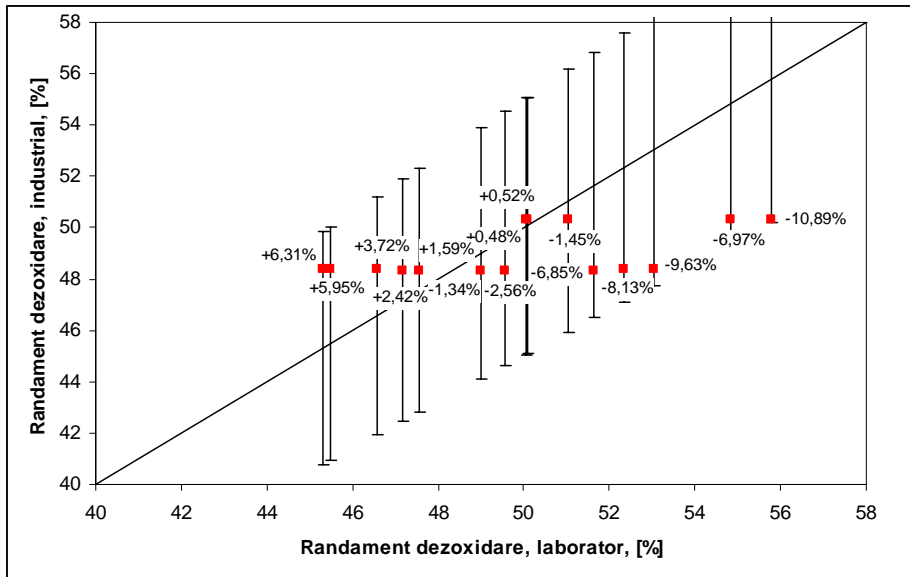


Fig.5.6. Comparație între randamentele de deoxidare rezultate din experimentările de laborator și cele obținute prin experimentări industriale (pe grafice sunt prezentate erorile dintre rezultatele obținute în laborator și cele industriale, segmentele verticale reprezentând intervalele de eroare $\pm 10\%$)

Analizând rezultatele obținute la experimentările industriale, referitor la dezoxidare cu zguri sintetice rezultă următoarele concluzii:

- se confirmă în practică valabilitatea corelațiilor obținute la experimentările în fază de laborator;
- randamentul de dezoxidare cu zguri sintetice este cuprins între 48 - 51%, cel de dezoxidare la imersia în baia metalică a sârmei de aluminiu și a firului umplut cu SiCa între 53 - 56%;
- randamentul total (final) de dezoxidare cu zguri sintetice în instalația L.F. este cuprins între limitele 75 -78%;
- în condițiile din practică ponderea dezoxidării cu zgurii sintetice este de 62 - 66%, iar aceea realizată la imersarea sârmei de aluminiu și a firului umplut cu SiCa de 34 -38%.

În totalitate cele patru șarje au fost turnate pe o instalație de turnare, prevăzută cu cinci fire de diametru 270 (mm), în zile și secvențe distincte.

Evoluția temperaturilor pe parcursul turnării este prezentată tabelul 5.20.

Tabelul 5.20. Evoluția temperaturii oțelului din distribuitor pe durata turnării
continue

Nr. șarjă	Temperatura distribuitor, [°C]	Observații
1.	a)1586; b)1556; c)1549	a) start turnare; b) după 23 min.; c) după 40min.
2.	a)1583; b)1562; c)1547	a) start turnare; b) după 22 min.; c) după 38 min.
3.	a)1571; b)1558; c)1539	a) start turnare; b) după 21 min.; c) după 42 min.
4.	a)1584; b)1548; c)1531	a) start turnare; b) după 23 min.; c) după 44 min.

Cele trei șarje experimentale au fost turnate în secvențe diferite de turnare, șarjele studiate fiind de fiecare dată a doua șarjă în secvență, scoaterea de metal pentru fiecare șarjă în parte fiind următoarea: șarja 2 - 99,4%; șarja 3 - 99,7 %; șarja 4 - 99,9%.

În concluzie consider că rezultatele obținute în cadrul verificărilor industriale confirmă valabilitatea cercetărilor efectuate în cadrul prezentei lucrări.

6. CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

6.1. Concluzii finale

Analizând lucrarea de cercetare care a urmărit rafinarea oțelului cu zguri sintetice, se desprind următoarele concluzii finale:

1) Procesarea oțelului cu zguri sintetice corespunzătoare sistemului binar $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, cu adaosul de alți oxizi precum TiO_2 , MgO sau fluoruri (CaF_2 , NaF , AlF_3 etc) asigură reducerea substanțială a conținutului de sulf și de oxigen din baia metalică;

2) Alegerea procedurii de tratarea oțelului în afara cuptorului cu zguri sintetice și barbotare cu argon în instalații de tip LF, prezintă avantajul că timpul de procesare nu este limitat de temperatură, pe de o parte, iar pe de altă parte pentru oțelurile nealiante (oțeluri carbon, oțeluri carbon de calitate, oțeluri pentru țevi etc.) este rentabil atât din punct de vedere calitativ cât și economic;

3) amestecurile mecanice pe bază de var, alumina și oxid de titan, respectiv zgura rezultată de la producerea ferotitanului, asigură condiții favorabile rafinării oțelului în oala de turnare prin așa cunoscuta metodă „tratarea cu zgură sintetică”;

4) Experimentările efectuate în fază de laborator (Universitatea Politehnica din Timișoara, Facultatea de Inginerie din Hunedoara, laboratorul de topituri metalice) pe șarje elaborate în cuptoare cu inducție de capacitate 10kg, au permis stabilirea unor ecuații de corelație între parametrii independenți reprezentați de raportul de repartiție a sulfului, randamentul de desulfurare și cel de dezoxidare și o serie de parametri independenți reprezentați de: compoziția chimică a zgurii, raportul diferiților oxizi, cantitatea specifică de zgură și durata tratamentului;

5) Datele obținute în cadrul experimentărilor (determinate direct, din analize chimice și din calcule tehnologice) au fost prelucrate în programele de calcul EXCEL în vederea obținerii corelațiilor simple și MATLAB pentru obținerea corelațiilor multiple (duble și triple);

6) Corelațiile simple sunt exprimate sub forma unor funcții polinomiale de gradul 2 (cu trei excepții, două de gradul 4 și una de gradul 3) în toate cazurile coeficienții de corelație sunt semnificativi, majoritatea acestora depășesc valoarea de 0,90;

7) Pentru toate corelațiile simple (în total în număr de 39) s-au determinat analitic și grafic limitele domeniului de variație pentru parametrii dependenți (atât limita inferioară cât și cea superioară, exprimate prin funcții polinomiale de gradul 2);

8) Pentru randamentul de desulfurare, respectiv de dezoxidare determinate în funcție de compoziția chimică, raportul diferiților oxizi, cantitatea specifică de zgură sintetică și durata procesării, corelațiile prezintă punct de maxim (cu coordonatele situate în limitele tehnologice), ceea ce permite relativ ușor stabilirea limitelor de variație a parametrului independent, astfel încât parametrul dependent să fie situat în apropierea punctului de maxim;

9) În cazul raportului de repartiție a sulfului în funcție de compoziția chimică, 5 (2 de gradul 4, una de gradul 3 și 2 de gradul 2) din 7 corelații prezintă punct de maxim (cu coordonatele situate în domeniul tehnologic); celelalte 2 corelații nu prezintă punct de extrem în intervalul tehnologic de variație, dar permit

stabilirea limitelor de variație pentru obținerea unor valori superioare pentru parametrul dependent;

10) Referitor la corelațiile simple acestea redă foarte bine dependența studiată și permit în același timp o analiză tehnologică profundă;

11) Corelațiile duble obținute în programul Matlab sunt exprimate prin funcții polinomiale de gradul 1, 2, 3 și 4, pentru fiecare caz se prezintă ecuația de corelație, valoarea coeficientului de corelație, abaterea de la suprafața de corelație, valorile medii pentru parametri urmăriti și valorile pentru punctele extreme sau șea;

12) Din punct de vedere a coeficienților de corelație și a abaterii de la suprafața de regresie toate ecuațiile de corelație sunt semnificative;

13) Stabilirea dependenței dintre randamentul de îndepărtare a sulfului, respectiv a oxigenului în funcție de oxidul de calciu din zgură, cantitatea specifică de zgură sintetică și durata procesării oțelului cu zgură sintetică, s-a făcut prin funcții polinomiale de gradul 1 (plan de regresie), 2, 3 și 4 (suprafețe de regresie neplane);

14) Din punct de vedere a coeficienților de corelație și a abaterii de la suprafața de regresie, ecuațiile de corelație de gradul 2, 3 și 4, consider că exprimă mult mai reprezentativ din punct de vedere tehnologic corelațiile obținute;

15) Atât valorile pentru coeficienți de corelație, cât și pentru abaterile de la suprafața de regresie sunt foarte apropiate, oricare dintre ecuațiile de gradul 2, 3 sau 4 poate fi utilizată pentru analiza tehnologică a dependenței dintre parametri urmăriti; domeniul cu valori apropiate de punctul extrem sunt cu atât mai bine definite cu cât corelația are grad mai mare;

16) Corelațiile obținute pentru randamentul de îndepărtare a sulfului și respectiv oxigenului, în funcție de parametri independenți precizați la punctul (13), cu excepția celei de gradul 1, au punct de extrem (punct de maxim) a cărui coordonate se găsesc în limitele tehnologice de variație a parametrilor;

17) Pentru studiul dependenței raportului de repartiție a sulfului, în funcție de compoziția chimică a zgurii reprezentată de oxidul de calciu (CaO), aluminiu (Al_2O_3), titan (TiO_2) și magneziu (MgO), am obținut ecuații de corelație triplă, exprimată prin funcții polinomiale de gradul 2, acestea fiind prezentate în lucrare sub formă analitică; din punct de vedere grafic s-a obținut o hipersuprafață de regresie;

18) Deoarece aceasta hipersuprafață nu poate fi reprezentată în spațiul cu 4 dimensiuni, s-a recurs la înlocuirea, succesiv, a câte unei variabile independente cu valoarea ei medie, rezultând astfel ecuații de corelație reprezentate prin funcții polinomiale de gradul 2. Aceste suprafețe, care aparțin spațiului cu 3 dimensiuni pot fi reprezentate și interpretate de tehnologi.

19) Prin prelucrarea datelor s-au obținut un număr de 4 ecuații de corelație triplă, din care au rezultat un număr de 12 ecuații de corelație dublă (câte 3 derivate din fiecare corelație simplă) prezentate atât sub formă analitică, cu precizarea valorilor pentru coeficienți de corelație, abaterea de la suprafața de regresie și coordonatele punctelor extreme, respectiv staționare;

20) În toate cazurile de reprezentări grafice, pentru suprafețe de corelație domeniile cu valori superioare valorii medii sunt simplu hașurate, iar cele care cuprind pentru parametrul dependent valori între cea minimă și cea medie dublu hașurat, în toate cazurile valorile pentru parametrul dependent de dorit să se situeze în domeniul simplu hașurat;

21) Reprezentările grafice a corelațiilor simple, duble și triple au permis stabilirea domeniilor de variație a parametrilor independenți pentru a obține valori superioare pentru randamentul de desulfurare, respectiv de dezoxidare în condiții de laborator și anume:

- (%CaO) = 48 – 56%
- (%Al₂O₃) = 35 – 40%
- (%MgO) = 4 – 10%
- (%SiO₂) = < 2,5%
- (%TiO₂) = 3- 5%
- (%FeO) < 1%
- (%MnO) < 0,5%

Componentă amestec reducător: 50 - 58% var ; 36 - 41% alumina tabulară; 3 - 5 % oxid de titan.

Consumul specific de zgură (amestec reducător) 2,0 – 2,5%;

Durata tratamentului cu zgură sintetică de 13 – 16 min.

22) Verificarea industrială la elaborarea oțelurilor pentru țevi, pe fluxul cuptor cu arc electric de tip EBT (capacitate 100t)- tratarea oțelului lichid cu zguri sintetice în instalații de tip LF (capacitate 100t)- turnare continuă Ø 300mm, a confirmat valabilitatea rezultatelor obținute în fază de laborator;

23) Având în vedere rezultatele obținute la verificarea industrială a cercetărilor efectuate, pentru practica curentă, consider că pentru o desulfurare și dezoxidare cu zguri sintetice în instalația L.F. un amestec reducător adăugat în două reprize astfel:

- var 500kg +350 kg Topex CA25 + 150 kg zgură cu oxizi de aluminiu și titan;
- var 500 kg var + 200 kg bauxită.

6.2. Contribuții personale

La efectuarea studiului din literatura de specialitate privitor la tematica tezei de doctorat, a experimentărilor efectuate în fază de laborator, a analizei tehnologice a rezultatelor obținute și a verificării industriale a acestora, consider că mi-am adus următoarele contribuții personale:

1) Realizarea pe baza studiului literaturii de specialitate cu referire la rafinarea oțelurilor, a unor sinteze privind:

- tehnologiile de desulfurare și dezoxidare a oțelului. în afara agregatului de elaborare (în oala de turnare) cu zguri reducătoare;
- procedeele de tratare a oțelului în afara agregatului de elaborare (barbotare cu argon, rafinarea cu zguri sintetice, încălzirea băii metalice, vidarea oțelului, afinarea și alierea oțelului etc.)

2) Tehnologia și rețetele pentru zgurile sintetice utilizate în cadrul experimentărilor efectuate în fază de laborator,

3) Stabilirea ecuațiilor de corelație simplă, exprimate analitic și grafic privind randamentul de desulfurare, respectiv de dezoxidare a oțelului, în funcție de:

- compoziția chimică și diferiți indici de bazicitate a zgurii sintetice utilizate în cadrul experimentărilor în fază de laborator;
- cantitatea specifică (g/Kg; Kg/t) de adaos pentru formarea zgurii sintetice și a timpului de tratament în cadrul experimentărilor în fază de laborator;

4) Stabilirea ecuațiilor de corelație simplă, exprimate analitic și grafic privind influența compoziției chimice a zgurii utilizată la experimentării în fază de laborator, asupra raportului de repartiție a sulfului;

5) Stabilirea ecuațiilor de corelație dublă exprimate prin funcții polinomiale de gradul 2, între randamentului de desulfurare, respectiv de dezoxidare a oțelului și principalii oxizi din zgura sintetică (CaO și Al_2O_3);

6) Stabilirea ecuațiilor de corelație dublă exprimate prin funcții polinomiale de gradul 1, 2, 3 și 4 între randamentului de desulfurare, respectiv de dezoxidare a oțelului și cantitatea specifică (g/Kg ; Kg/t) de adaos pentru formarea zgurii sintetice și a timpului de tratament;

7) Stabilirea ecuațiilor de corelație triplă exprimate prin funcții polinomiale de gradul 2 între raportului de repartiție a sulfului și compoziției chimice a zgurii;

8) Determinarea pe baza reprezentărilor grafice a corelațiilor obținute în programul de calcul EXCEL, a limitelor de variație a parametrilor independenți în vederea obținerii pentru parametrii dependenți cât mai apropiați de valoarea maximă rezultată din cercetare.

9) Asigurarea posibilităților de determinare a valorilor pentru parametrii independenți în vederea obținerii unei valori dorite pentru parametrii dependenți;

10) Verificarea prin intermediul corelațiilor de gradul 2 și 3 a valabilității corelațiilor simple și asigurarea posibilităților de delimitare mai precisă a subdomeniilor de variație a parametrilor independenți, în sensul obținerii pentru parametrii dependenți;

11) Rezultatele bune obținute la verificarea industrială a rezultatelor cercetărilor efectuate, confirmă valabilitatea acestora.

12) Stabilirea componenței amestecului reducător atât pentru faza de laborator, cât și industrială, în vederea obținerii unor valori cât mai aproape de cele maxime rezultate din prelucrarea datelor experimentale.

6. 3. Direcții de continuarea a cercetărilor

Având în vedere rezultatele cercetărilor efectuate referitoare la "Rafinarea oțelurilor cu zguri sintetice", consider că acestea prezintă interes deosebit pentru practica elaborării oțelurilor, și pot continua pe viitor în următoarele direcții:

- rafinarea oțelurilor cu zguri sintetice din sistemul ternar $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{MgO}$, în instalații cu aport de caldură tip L.F. (Ladle- Furnace) și în instalații de vidare cu aport de căldură;
- influența cantității și calității materialelor cu caracter desulfurant și dezoxidant imersate în baia metalică, asupra randamentului de desulfurare și dezoxidare a oțelului;
- influența cumulată a parametrilor vidării și a caracteristicilor calitative a zgurilor sintetice asupra randamentului de desulfurare și dezoxidare a oțelului;

determinarea la nivel industrial, a ponderii în randamentul de desulfurare și dezoxidare a oțelului, a caracteristicilor zgurii sintetice și a parametrilor vidării, pe de o parte, și pe de altă parte, a materialelor cu caracter desulfurant și dezoxidant.

ANEXĂ

Tabelul A1. Compoziția chimică a rețetelor utilizate

Nr. crt.	Compoziția rețetelor, %		
	Var	Alumină	Oxid de titan
1.	52	42	6
2.	52,5	42	5,5
3.	53	42	5
4.	53,5	42	4,5
5.	54	42	4
6.	54,5	42	3,5
7.	54	40	6
8.	54,5	40	5,5
9.	55	40	5
10.	55,5	40	4,5
11.	56	40	4
12.	57	39,5	3,5
13.	56	38	6
14.	58	38	4
15.	57	37	6
16.	58	36	6

Tabelul A2. Compoziția chimică TOPEX CA25

Compoziția chimică, %									
Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	C	S	PC
65-73	6-11	8-13	0,5-2	0,5-2	0,2-1	0,02	0,10	0,01	0,3
Proprietăți TOPEX CA25									
Culoare		Densitate vrac			Temperatura de topire				
Gri metalic		2,75 g/cm ³			Sub 1600°C				

Tabelul A4. Compoziția chimică a varului (industrial)

Compoziția chimică, %						
CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Alți oxizi	PC
96,12-98	0,98-1,0	0,61-1,0	0,28-1,0	0,78-1,0	1,17	3,0

Tabelul A5. Compoziția chimică a bauxitei

Compoziția chimică, %					
Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	TiO ₂
72-76	10-12	2-3	2-3	6-7	3-4

Tabelul A6. Compoziție chimică zgură de la fabricarea ferotitanului

Compoziția chimică, %						
Al₂O₃	CaO	MgO	SiO₂	FeO	TiO₂	Alți oxizi
60-63	6-8	3-4	0,5-1,5	1-2	25-30	1,01

Tabelul A7. Compoziția chimică a oxidului de titan

Compoziția chimică, %							
Al₂O₃	CaO	MgO	SiO₂	Fe₂O₃	V₂O₅	TiO₂	Alți oxizi
0,24	0,15	0,25	0,16	0,21	0,34	98,02	0,65

Tabelul A8. Compoziție chimică alumină calcinată

Compoziția chimică, %							
Al₂O₃	CaO	MgO	SiO₂	Fe₂O₃	V₂O₅	TiO₂	Alți oxizi
99,23	0,11	0,12	0,06	0,05	0,15	0,13	0,15

Tabelul A9. Compoziție chimică TOPEX MgO CSC

Compoziția chimică, %							
Al₂O₃	CaO	MgO	SiO₂	Fe₂O₃	V₂O₅	TiO₂	Alți oxizi
30-36	6-11	46-54	0,5-2	0,5-2	1-2	0,5	2,80
Culoare: gri-alb; densitate: 0,9 kg/dm ³							

Tabelul A10. Compoziție chimică var dolomitic

Compoziția chimică, %							
Al₂O₃	CaO	MgO	SiO₂	Fe₂O₃	V₂O₅	TiO₂	Alți oxizi
0,44	55-58	35-40	2-3	max. 1	max. 0,5	max. 0,5	3,76

Tabelul A11. Durata tratamentului cu adaos reducător

Nr. crt.	Nr. șarje	Durata tratamentului (min)										
		4	6	8	10	11	12	13	14	15	16	17
1.	1 - 4	-	-	x	x	-	x	-	x	-	-	-
2.	5 - 8	-	-	x	-	x	-	-	x	-	-	x
3.	9 -12	x	-	x	-	-	x	-	-	-	x	-
4.	13 - 16	-	x	x	-	-	-	x	-	x	-	-
Total		4	4	16	4	4	8	4	8	4	4	4

Tabelul A12. Compoziție chimică grafit și cenușă grafit

Grafit: C = 99% și 1% cenușă				
Compoziția chimică a cenușii de electrozi, %				
CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Alți oxizi
10 -13	6 - 4-7	45 - 55	30- 35	2 - 3

Tabelul A13. Compoziția chimică și caracteristicile feromanganului

Feromangan cu conținut mediu de carbon FeMn80C10				
Mn	C	Si	P	S
75 - 85%	0,5 - 1,0%	max. 2%	max. 0,355%	max. 0,030%
Feromangan cu conținut scăzut de carbon FeMn80C05				
75 - 85%	0,10 - 0,50%	max. 2%	max. 0,355%	max. 0,030%
Conținut de gaze: Oxigen 7,5 - 107,20 cm ³ /100g; Hidrogen 9,3 - 6 cm ³ /100g; Azot urme.				
Temperatură de topire: 1285 - 1330 °C; Greutatea specifică: 2,70kg/dm ³				
Granulația: 10 - 50mm; 10 - 80mm; 10 - 100mm;				
Minim 90% granulație în limitele prezentate				

Tabelul A14. Compoziția chimică și caracteristicile ferosiliciului

Ferosiliciu FeSi75Al2				
Si	Al	C	P	S
72 - 80%	1,5 - 2,0%	max. 0,2%	max. 0,05%	max. 0,04%
Granulația : 10 - 50mm; 10 - 80mm; 10 - 100mm;				
Minim 90% granulație în limitele prezentate				
Conținut de gaze: Oxigen 30 -254 cm ³ /100g; Hidrogen 9 - 68,6 cm ³ /100g ; Azot urme.				
Temperatură de topire: 1285- 1330 °C; Greutatea specifică: 2,70kg/dm ³				
Granulația : 20 - 50mm; granulația sub 10mm, max. 10% .				

Tabelul A15. Compoziția chimică și caracteristicile ferosilicomanganului

Ferosilicomangan FeMnSi18				
Mn	Si	C	P	S
60 - 75%	15 - 20%	max. 2,5%	max. 0,35%	max. 0,030%
Granulația : 10 - 50mm; 10 - 80mm; 10 - 100mm;				
Minim 90% granulație în limitele prezentate				
Conținut de gaze: Hidrogen 30 - 45 cm ³ /100g ; Azot 17 - 34 cm ³ /100g				
Temperatură de topire: 1075- 1220°C; Greutatea specifică: 5, - 6,3 kg/dm ³				

Tabelul A16. Compoziția chimică și caracteristicile silicocalciului

Silicocalciu SiCa25						
Si	Ca	Fe	Al	C	S	P
min. 55%	min. 25%	max. 1%	max. 2%	max. 0,5%	max. 0,04%	max. 0,04%
min 90% (Si + Ca) ; Raportul Ca/Si max.0,45, deoarece la valori mai mari se formează în baia metalică carbura de calciu (CaC ₂), greu fuzibilă și capacitate redusă de decantare, motiv pentru care în practica curentă industrială se elaborează silicocalciu cu max. 32%; Conținut de gaze: Hidrogen 20 – 100cm ³ /100g ; Azot 0,01 – 0,02 %. Temperatură de topire: 990 – 1160 °C; Greutatea specifică: 2,30kg/dm ³ Fir umplut cu diametrul 16mm; greutatea silicocalciu din fir 297g/m liniar						

Tabelul A17. Compoziția chimică și caracteristicile aluminiului

Aluminiu: Al 99,8							
Al	Fe	Si	Cu	Zn	Ti	Alte impurități	Total impurități
min.99,8%	max.0,15%	max.0,15%	max.0,01%	max.0,06%	max.0,03%	max.0,01%	max.0,2%
Aluminiu: Al 99,5							
min.99,5%	max.0,40%	max.0,30%	max.0,02%	max.0,07%	max.0,03%	max.0,03%	max.0,5%
Conținut de gaze: Hidrogen 1 – 2 cm ³ /100g ; Azot 0,9 cm ³ /100g. Temperatură de topire: 660 °C; Greutatea specifică: 2,70kg/dm ³ Aluminiu sub formă de sârmă cu diametrul 10; 12 și 16mm, greutate 216; 310 și 553 g/m liniar							

Tabelul A18. Compoziția chimică a oțelului înaintea adaosului de feroaliaje și amestec reducător

Nr. șarjă	Compoziția chimică, %											[O], ppm
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo	As	Al	
1.	0,10	0,21	0,04	0,031	0,014	0,09	0,11	0,16	0,06	0,008	0,32	108
2.	0,11	0,20	0,03	0,041	0,013	0,08	0,10	0,14	0,04	0,006	0,30	105
3.	0,10	0,21	0,04	0,035	0,012	0,07	0,10	0,14	0,04	0,006	0,28	100
4.	0,10	0,21	0,04	0,041	0,013	0,09	0,12	0,13	0,04	0,007	0,31	101
5.	0,12	0,23	0,03	0,038	0,012	0,10	0,11	0,15	0,06	0,008	0,30	112
6.	0,09	0,19	0,03	0,034	0,013	0,08	0,11	0,13	0,05	0,007	0,30	101
7.	0,10	0,21	0,05	0,035	0,013	0,08	0,11	0,14	0,05	0,007	0,31	112
8.	0,11	0,22	0,04	0,034	0,012	0,10	0,12	0,13	0,06	0,006	0,29	126
9.	0,10	0,21	0,04	0,036	0,014	0,09	0,11	0,16	0,06	0,008	0,32	121
10.	0,11	0,20	0,03	0,037	0,013	0,08	0,10	0,14	0,04	0,006	0,30	122
11.	0,10	0,21	0,04	0,035	0,012	0,07	0,10	0,14	0,04	0,006	0,28	123
12.	0,10	0,21	0,04	0,044	0,013	0,09	0,12	0,13	0,04	0,007	0,31	123
13.	0,13	0,23	0,04	0,035	0,013	0,10	0,10	0,14	0,03	0,008	0,30	111
14.	0,08	0,18	0,03	0,034	0,014	0,11	0,13	0,13	0,04	0,006	0,28	114
15.	0,12	0,21	0,04	0,034	0,011	0,12	0,12	0,11	0,04	0,006	0,32	108
16.	0,11	0,20	0,05	0,044	0,012	0,13	0,10	0,11	0,04	0,007	0,30	127

Tabelul A19. Compoziția chimică a oțelului la finalul tratamentului (înaintea evacuării din cuptor)

Nr. șarjă	Compoziția chimică, %											[O], ppm
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo	As	Al	
1.	0,14	0,73	0,25	0,025	0,013	0,09	0,10	0,15	0,05	0,008	0,22	52
2.	0,14	0,72	0,25	0,030	0,013	0,08	0,06	0,16	0,05	0,009	0,24	63
3.	0,14	0,72	0,23	0,029	0,012	0,08	0,08	0,14	0,04	0,010	0,23	61
4.	0,15	0,73	0,24	0,025	0,014	0,11	0,08	0,14	0,04	0,008	0,23	63
5.	0,13	0,74	0,24	0,024	0,012	0,09	0,09	0,16	0,04	0,008	0,21	61
6.	0,14	0,71	0,24	0,019	0,011	0,08	0,07	0,14	0,04	0,009	0,22	57
7.	0,13	0,72	0,23	0,018	0,012	0,09	0,06	0,13	0,04	0,010	0,22	59
8.	0,14	0,72	0,25	0,016	0,013	0,10	0,07	0,13	0,04	0,008	0,22	53
9.	0,15	0,73	0,24	0,016	0,012	0,09	0,11	0,15	0,04	0,008	0,20	54
10.	0,15	0,72	0,25	0,017	0,012	0,09	0,08	0,13	0,03	0,007	0,21	40
11.	0,15	0,72	0,23	0,014	0,013	0,09	0,09	0,13	0,04	0,007	0,21	41
12.	0,15	0,72	0,23	0,021	0,013	0,11	0,08	0,15	0,03	0,008	0,21	45
13.	0,14	0,75	0,25	0,017	0,012	0,09	0,09	0,14	0,03	0,008	0,21	46
14.	0,15	0,74	0,24	0,018	0,013	0,09	0,08	0,13	0,03	0,008	0,22	40
15.	0,13	0,75	0,25	0,019	0,012	0,09	0,07	0,12	0,03	0,009	0,23	49
16.	0,15	0,72	0,25	0,025	0,012	0,11	0,07	0,12	0,04	0,009	0,24	48

Tabelul A20. Compoziția chimică a oțelului turnat (lingou de 2kg)

Nr. șarjă	Compoziția chimică, %											[O], ppm
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo	As	Al	
1.	0,15	0,76	0,28	0,015	0,014	0,09	0,11	0,16	0,06	0,008	0,31	41
2.	0,15	0,75	0,33	0,018	0,013	0,10	0,09	0,19	0,05	0,012	0,32	39
3.	0,15	0,75	0,30	0,018	0,012	0,08	0,10	0,16	0,05	0,011	0,31	39
4.	0,16	0,77	0,30	0,014	0,015	0,12	0,08	0,17	0,04	0,007	0,32	41
5.	0,16	0,76	0,29	0,015	0,014	0,09	0,11	0,16	0,06	0,008	0,31	38
6.	0,15	0,75	0,31	0,012	0,013	0,10	0,09	0,19	0,05	0,012	0,32	40
7.	0,15	0,74	0,32	0,010	0,012	0,08	0,10	0,16	0,05	0,011	0,30	36
8.	0,16	0,76	0,31	0,009	0,015	0,13	0,08	0,17	0,04	0,007	0,31	39
9.	0,16	0,76	0,31	0,009	0,014	0,09	0,11	0,16	0,06	0,008	0,31	38
10.	0,15	0,76	0,31	0,008	0,013	0,10	0,09	0,19	0,05	0,012	0,32	39
11.	0,15	0,76	0,30	0,009	0,012	0,08	0,10	0,16	0,05	0,011	0,30	41
12.	0,16	0,77	0,32	0,015	0,015	0,13	0,08	0,17	0,04	0,007	0,31	40
13.	0,15	0,76	0,31	0,009	0,014	0,09	0,11	0,16	0,06	0,008	0,31	39
14.	0,15	0,76	0,31	0,012	0,013	0,10	0,09	0,19	0,05	0,012	0,32	39
15.	0,16	0,75	0,32	0,014	0,012	0,08	0,10	0,16	0,05	0,011	0,31	38
16.	0,16	0,77	0,34	0,014	0,015	0,13	0,08	0,17	0,04	0,007	0,33	40

Tabelul A21. Compoziția zgurii sintetice finale

*Nr. crt.	Compoziția chimică %									
	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	SiO ₂	FeO	MnO	S	A+T	C+A+T
1.	48,02	41,03	3,00	4,40	2,58	0,328	0,31	0,642	44,03	92,05
2.	48,52	40,51	3,25	4,04	2,34	0,352	0,25	0,732	43,76	92,28
3.	49,11	40,08	3,52	4,16	2,02	0,221	0,24	0,779	43,60	92,71
4.	49,51	39,51	3,75	4,02	2,04	0,235	0,21	0,725	43,26	92,77
5.	50,01	39,04	4,04	4,12	1,75	0,208	0,20	0,652	43,08	93,09
6.	50,54	38,51	4,25	4,46	2,19	0,221	0,24	0,778	42,76	92,30
7.	51,03	38,05	4,52	4,02	1,55	0,201	0,21	0,739	42,57	93,60
8.	51,52	37,52	4,75	3,22	1,58	0,207	0,18	0,628	42,27	93,79
9.	52,05	37,03	5,05	3,10	1,57	0,204	0,17	0,649	42,08	94,13
10.	52,50	36,51	5,25	2,80	1,51	0,191	0,17	0,654	41,76	94,26
11.	53,07	36,02	5,51	2,71	1,43	0,211	0,18	0,663	41,53	94,60
12.	53,51	35,50	5,75	2,51	1,21	0,182	0,17	0,675	41,25	94,76
13.	54,04	35,05	6,03	2,42	1,38	0,210	0,16	0,705	41,08	95,12
14.	54,5	34,50	6,25	2,60	1,51	0,220	0,17	0,712	40,75	94,80
15.	55,1	34,03	6,05	2,46	1,39	0,201	0,16	0,706	40,08	95,08
16.	54,08	34,71	6,15	2,59	1,40	0,211	0,16	0,705	40,86	94,94

*Nr.crt.= numărul rețetei/numărul șarjei; ¹⁾C = CaO; ²⁾A = Al₂O₃; ³⁾T = TiO₂

BIBLIOGRAFIE

1. J. Chipman and K.L. Fetters, Trans. ASM, 29, 953-967 (1941).
2. Dragomir, I. , *Teoria proceselor siderurgice*, Editura didactică și pedagogică, București, 1985.
3. Iavoiski, V. J. *Teoria proțesov proizvodstvo stali*, Moscova, Izv. Metallurgia, 1967, p.753.
4. Tripșa, I., Pumnea, C., *Dezoxidarea oțelurilor*, Editura tehnică, București, 1981.
5. Rău, Al., Cosma, D., Ilin, Gh., *Elaborarea oțelului în cuptoare electrice cu arc*, București, Ed. Tehnică, 1967.
6. Rău, A., Tripșa, I., *Metalurgia oțelului*, Editura didactică și pedagogică, București, 1973.
7. Ciuiko, N. M. ș.a., *Metallurgia i koksohimia*, fasc. 3, 1965, pag.17-26.
8. Tripșa, I., Oprea, Fl., Dragomir, I., *Bazele teoretice ale metalurgiei extractive*, Editura tehnică, București, 1967.
9. Nica, Ghe., Ardelean, E., Socalici, A., Hepuț, T., *Tehnologii pentru îmbunătățirea calității oțelului*, Ed. Mirton, Timișoara, 2003.
10. Dragomir, I., *Calculul variației conținutului de oxigen și carbon la dezoxidarea oțelului în vid*, Metalurgia, R.S.România, nr.11, 1971.
11. Vacu, S., Rizescu, C., Berceanu, E., ș.a., *Elaborarea oțelurilor aliate vol. I, Editura tehnică, București*, 1980.
12. Inoue, S., Usui, T., Kikuchi, Y., *Production of clean steel with Si-Mn deoxidation using CaO flux system*, Proceedings of the 5th International Conference on ladle metallurgy Proceedings, Lulea - Suedia, 1989, p. 597/625.
13. Cubero, A., Molinero, J., Bertrand, C., *Secondary steelmaking synthetic slags for ultra clean steel production*, Proceedings of the 5th International Conference on clean steel, Balatonfured – Ungaria, 1997, p. 140/50.
14. Salimov, G.A., *Îmbunătățirea calității oțelului prin prelucrare cu zguri sintetice în Documentare metalurgică – Oțelărie*, nr. 2, 1969.
15. Lee, K.K., Park, J.M, Choi, S.H. ș.a *The secondary refining technologies for improving the cleanliness of ultra-low carbon steel at Kwangyang Works*. în Revue de Métallurgie nr.4, 1996.
16. Niță, P.S., *Contribuții la obținerea dependenței dintre capacitatea de asimilare a sulfurilor de către zguri, bazicitatea zgurii și temperatură* , în Metalurgia, nr. 6, 1991, p. 21/29.
17. Bobkova, O.S. *Rolul fenomenelor superficiale la amestecarea oțelului cu zgura*, Sbornik Trudov, vol. 40, 1965.
18. Ilin, G., Dobrescu, M., *Folosirea zgurilor sintetice la elaborarea oțelurilor de calitate și procedee noi de dezoxidare a oțelului elaborat în cuptoare electrice*, Centrul de documentare și publicații tehnice, București, 1970.
19. Găvănescu Adrian, *Cercetări privind influența utilizării zgurilor sintetice calco – aluminoase asupra purității oțelurilor*, Teză de doctorat, U. P. București, 2005.
20. Gatellier, C., et Olette, M., M. C.I.T. 1977, Nr.9.
21. Bornatki, I.I., *Desulfurarea fontelor și oțelurilor (traducere din limba rusă)*, Ed. Tehnică, București, 1972.
22. Butnariu, I., Geantă, V., *Tehnologii speciale de elaborare și rafinare a oțelurilor*, UPB, București, 1981.
23. Umeda, Y., Marukawa, K., Shirota, Y., *Traitement de l'acier liquide en poche*, CIT, Franța, nr.5, 1978.

24. Hater, M., ș.a. *Einstellung des Aluminiumgehaltes von Stranggusschmelzen durch Einspulen von Aluminiumdraht*, Stahl und Eisen, RFG, nr.16, 1978.
25. http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=ladle_refining
26. Meadowcroft, T. R., Milbourne, R. J., *A new process for continuously casting aluminium killed steel*, Jurnal of Metals, SUA, 23, nr.6, 1971.
27. Evteev, D. P. ș.a. *O raskisslenii i leghirovanii stalii aliuminiem v proțesse neprerivnoi razlivki*, Stal, URSS, nr.5, 1978.
28. Sardzenikidze, A. S., ș.a., *Rafirovanie stali sinteticeskimi șlakami v promejutocinom kovșe MNLZ*, Stal, URSS, nr.3, 1979.
29. Antoine, J., Olette, M., *Le traitement sous vide de l'acier liquide*, CIT, Franța, nr.5, 1979.
30. Moldovan, P. ș.a., *Tehnologii metalurgice*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1979.
31. Bauer, H., Behrens, K. F., Walter, K., *Procede VODK d'affinae a l'oxygene sous vide au convertisseur d'aciers a haute teneur en chrome*, CIT, Franța, nr.1, 1978.
32. Nicolae, M., Constantin, C., Geantă, V. *Cercetări privind hidrodinamica particulelor injectate într-o baie metalică*, în Metalurgia nr. 6, 1992, p. 16/20.
33. Yi, K.W., Tse, C., Park, J-H., Cramb A.W., *Determination of dissolution time of alumina and magnesia inclusions in synthetic CaO-Al₂O₃-SiO₂ slags*, Scandinavian Journal of Metallurgy, vol.32, Issue 4, aug. 2003, p. 177/184.
34. Oprea, F., Taloi, D., Constantin, I., Roman, R., *Teoria proceselor metalurgice*, Editura didactică și pedagogică, București, 1978.
35. Wanyorek, C., *Despre modul de acțiune al zgurilor metalurgice și constituția în stare lichidă și solidă a acestora*, în Rev. Metalurgia nr.3, 1985, p. 161/165.
36. Valdez, M., Prapakorn, K., Cramb, A.W., Sridhar, S., *A study of the dissolution of Al₂O₃, MgO and MgAl₂O₄ particles in a CaO-Al₂O₃-SiO₂ slag*, Ironmaking and Steelmaking, 2002, 29(1), p.47/52.
37. Misa, P., Chevrier, V., Sridhar, S., Cramb, A.W., *Observation of inclusions at a slag-metal interface*, Met. Trans B, 2000, vol31B, nr.5, p. 1135/1139.
38. Brimacombe, J.K., Cramb, A.W., *Refining practices for quality steel manufacture*, Scan-Inject VI, vol 1, 1992, p. 71/111.
39. Brabie, V., Berceanu, E., Butnariu, I, Geantă, V., *Cercetări privind posibilitățile de tratare în stare lichidă a oțelurilor cu destinație specială*, în Rev. Metalurgia nr.4, 1985, p. 180/85.
40. Geantă, V., Constantin, C., Berceanu, E., *Hidrodinamica băilor de oțel în cazul injectării gazelor inerte*, în Metalurgia nr.8, 1992, p. 20/23.
41. Bobkova, O.S. *Rolul fenomenelor superficiale la amestecarea oțelului cu zgura*, Sbornik Trudov, vol. 40, 1965.
42. Kuptov, G. V., *Vtoricinow okislenie stali prin neprerivnoi razlivke*, Izvestia VUZ, Ciornaia Metalurghia, URSS, nr.7, 1978.
43. Fomin, N. A. ș.a. *Sovershenstvovanie tehnologii stali razvivaemoi na MNLZ, dlia tolstih listov*, Izvestia VUZ, Ciornaia Metalurghia, URSS, nr.2, 1979.
44. **A. Puțan**, V. Putan, T. Heput, A. Socalici, "Steel treatment with calcium-aluminate synthetic slag and addition of titanium oxide", Revista de metalurgia, Madrid, Spania, 2013, ISSN 0034-8570, acceptată pentru publicare.
45. L. Pascu, **A. Puțan**, A. Socalici, T. Heput, *Researches on The Quality of Pig Iron To Be Used in Marking Rail Braking Shoes*, Metalurgia Internațional, 2013, trimisă spre publicare.
46. **A. Puțan**, T. Heput, V. Putan, *Desulphuration of Steel with Synthetic Cinders corresponding to the binary system CAO-AL₂O₃*, Annals of Faculty Engineering Hunedoara, Tome VIII, Fascicule 3, 2010, pp. 360-365, ISSN 1584 - 2673,

- Revistă indexată CNCSIS B+.
47. Project no. 31-098/2007: *Prevention and fighting pollution in the steel making, energetic and mining industrial areas through the recycling of small-size and powdering wastes*, Program PN2 – Consortium – CO. Responsible: Prof. dr. eng. Teodor Heput. Socalici Ana, Ardelean Erika, Ardelean Marius., Valorization of Powdered Ferrous Wastes in the Context of Sustainable Development pp.153-157.
 48. **A. Puțan**, T. Heput , V. Putan , L. Vilceanu, "Research On The Use Of Synthetic Slags To Steel Elaborated In Duplex System EBT-LF", Solid State Phenomena, Vol. 188 (2012), pp. 293-299, 2012 ANS Tech Publications, Switzerland, Doi 0.4028 /Www.Scientific.Net/Ssp.188.285, Revistă indexată SCOPUS.
 49. **A. Putan**, T. Heput ,L. Vilceanu, V. Putan, "Research on steel refining", Issue 1, Volume 6, 2012, pp. 66-73, International Journal of Energy and Environment.
 50. **A. Puțan**, V. Putan, L. Vilceanu, Socalici, "Research on the Use of Waste to Reducing Slag Formation", International Journal of Energy and Environment, Issue 3, Volume 6, 2012, pp.342-349.
 51. V. Putan, **A. Puțan**, *Laboratory Experiments on The Desulphuration Process of Steel Using Synthetic Slags with Titanium Oxide Addition*, Annals of Faculty Engineering Hunedoara, Tome 10, Fascicule 2, pp 235-238, ISSN 1584 – 2673, Revistă indexată CNCSIS B+.
 52. **A. Puțan**, T. Heput, L. Vilceanu, V. Putan, "Research on desulfurization of steel with calcium aluminate synthetic slag whit addition of titanium oxide", Proceedings of the 4th International Conference on Manufacturing Engineering Quality and Production System, MEQAPS'11, September 15-17, 2011, Barcelona, Spania, pp.147-151, ISSN1792-4693, ISBN:978-1-61804-033-6.
 53. **A. Puțan**, V. Puțan, L. Vilceanu, A. Socalici, "The Use of Ironless Industrial Wastes in Steelmaking", Proceeding of 3rd International Conference on Energy, Environment Devices Systems, Communications, Computers (INEE'12), Rovaniemi, Finland, April 18-20, 2012, pp.144-147.
 54. L. V. Pascu, **A. Puțan**, V. Puțan, A. Lăscuțoni "Analysis on the similarity between steel ladles and hot water models regarding natural convection phenomena", International Conference of Numerical Analysis and Applied Mathematics (ICNAAM), Kos, Greece, sep. 19-25, 2012, Vol. Numerical Analysis and applied mathematics -1479, pp. 763-766.
 55. D. Petre, **A. Tetileanu**, " The Improvement of Resistance Characteristics Steel Through Cold" International Symposium On Advanced Engineering & Applied Management -40th Anniversary In Higher Education (1970-2010) Romania, Hunedoara, Noiembrie 2010, pp 189-192.
 56. L.Vilceanu, ,V. Putan, A. Josan, **A Tetileanu**, *Verificarea experimentală a datelor obținute cu ajutorul simulărilor numerice*, Lucrările celei de-a X – a Conferințe Naționale "Profesorul Dorin Pavel – fondatorul hidroenergeticii românești", Sebeș, Vol.,17-18, 2010, pp 523-530.
 57. V. Putan, **A. Puțan**, *Desulphuration Of Steel with Synthetic Slag with Addition of Titanium Oxide*, International Symposium On Advanced Engineering & Applied Management - 40th Anniversary In Higher Education (1970-2010), Romania, Hunedoara, Noiembrie 2010, pp 47-51.
 58. V. Putan, A. Josan, **A. Putan**, *Heat Loss Fluxes From Steel Melt To Different Boundary Regions Of Ladle*, International Symposium On Advanced Engineering & Applied Management -40th Anniversary In Higher Education (1970-2010) Romania, Hunedoara, Noiembrie 2010, pp 99-102.

59. **A. Putan**, T. Heput, L.Vilceanu, V. Putan, *“Reducing Environmental Pollution By Using Waste Nonmetallic Powder In The Steel Industry”* International Conference Environmental Engineering And Sustainable Development Alba Iulia, Romania, Mai 26-27, 2011/
60. Belton, G. R., Metallurgical Transactions B, 24B, 1993, pp. 241-258.
61. Glaws, P.C.; Fruehan, R.J.: Metallurgical Transactions B, 17B., 1986, pp. 317-322.
62. Gatellier, C.; Gaye, H.: La Revue de Metallurgie-CIT, no 1, 1986, pp. 25-42.
63. Belton, G.R.: Can. Metallurgical Quarterly : 21, 1982, pp. 137-145.
64. Harashima, K.; Mizoguchi, S.; Matsuo, M.; Kiyose, A.: ISIJ International, 32, 1992, pp 111-119.
65. Glaws, P.C.; Fruehan, R.J.: Metallurgical Transactions B, 168, 1985, pp.551-559.
66. Byrne, M.; Belton, G.R.: Metallurgical Transactions B, 14P, 1983, pp. 441-449.
67. *Production of EAF Steels with low contents in N₂ and S through vacuum treatment*, ECSC Agreement No 7210 - PR/135 Draft Final Report Period 01 July 1999 - 30 June 2002 ,SIDENOR, S.A, BFI, PROFILARBED, IRSID, MEFOS.
68. Mazumdar, D., Kajani, S. K., Ghosh, A., *Mass Transfer Between Solid and Liquid in Vessels Agitated by Bubble Plume*, Steel Research, vol. 61, nr. 8, 1990.
69. Wright, J. K., *Steel Dissolution in Quiescent and Gas Stirred Fe/C Melts*, Metallurgical Transactions B, Volume 20 B, nr. 6, 1989.
70. Lehner, T., Carlsson, G. Hsiao, T.C., *On Fluid Flow and Metallurgical Reaction in Gas Stirred Melts*, Scaninject II, 2-nd International Conference on Injection Metallurgy, Lulea, Suedia, 1980.
71. Deo, B., Boom, R., *Fundamentals of Steelmaking Metallurgy*, Pretinence Hall International, 1993.
72. Kim, S., Fruehan, R.J., *Physical Modeling of Liquid/Liquid Mass Transfer in Gas Stirred Ladles*, Metallurgical Transactions B, Volume 18B,nr. 6, 1987.
73. Neagu, G., Ștefănescu, F., *Modelarea fizică a rafinării aliajelor prin barbotare*, C.N.M.S.M. 2002.
74. Ștefănescu, F., Bratu, C., Neagu, G., *Modelare fizică în metalurgie*, Editura UPB, 1997.
75. Zhang, L., Taniguchi, S., Matsumoto, K., *Water Model Study on Inclusion Removal from Liquid Steel by Bubble Flotation under Turbulent Conditions*, Ironmaking and Steelmaking, vol. 29, nr. 5, 2002.
76. Sinha, U. P., McNallan, M. J., *Mixing in Ladles by Vertical Injection of Gas and Gas-Particle Jets - A Water Model Study*, Metallurgical Transactions B, Volume 16 B, nr. 12, 1985.
77. Ștefanioiu, R., *Researches Regarding the Solid-Liquid Mass Transfer in Gas Stirred Cylindrical Vessels*, Buletinul UPB, vol. , nr. 2004.
78. Tokunaga, H., Iguchi, M., Tatemichi, H., *Heat Transfer between Bubbles and Molten Wood's Metal*, ISIJ International, vol. 35, nr. 1, 1995.
79. Amarendra, K., Mazumdar, D., *Mass Transfer between Solid and Liquid in a Gas-Stirred Vessel*, Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 23 B, 1997.
80. Asai, S., Kawachi, M., Muchi, I., *Mass Transfer Rate in Ladle Refining Processes*, Scaninject III. 3 - rd International Conference on Refining of Iron and Steel by Powder Injection, Lulea, Suedia, 1983.
81. Qu, Y., Liang, Y., Liu, L., *A Model Study of Mixing and Mass Transfer in Ladle Injection*, Scaninject III. 3 - rd International Conference on Refining of Iron and Steel by Powder Injection, Lulea, Suedia, 1983.

82. Stefanoiu, R., *Modelling of the Solid-Liquid Mass Transfer in Gas Stirred Systems*, Conferința Internațională EUROMAT 2003, Lausanne, Elveția, 2003.
83. ***Cercetare, instrucțiuni tehnologice de elaborare, S.C. ARCELORMITTAL S.A. Hunedoara, 2009.
84. Engh, T.A., Larsen, K., *Penetration of particle-gas jets into liquids*, In: Ironmaking and steelmaking, S.U.A., nr.6, 1979.
85. Messing, T., *Dampfstrahl-Vacuumumpfen bei der Sthalentgasung in Giespfannen*, Standard-Messo Duisburg, 1962.
86. Herman, J.K., Schulte, E., Sickbert, A., *Ergebnisse der Vakuumbehandlung unlegierter Stähle mit niedrigen Kohlenstoffgehalt*, In: Stahl und Eisen, Germania, nr.13, 1962.
87. Meyer, J., *Utilizarea instalațiilor BV de degazare pentru fabricarea pieselor forjate*, Al VIII-lea Simpozion Internațional DH/BV, Estepona, Spania, 1978, (traducere CPMIM).
88. Fernandes, S., Borio, V., Arenos, E.P., *Aplicații ale stației de degazare VB de la uzinele Reinosa-Spania*, Al VIII-lea Simpozion Internațional DH/BV, Estepona, Spania, 1978, (traducere CPMIM).
89. Mahajan, K.I., Chaki, A.K., Pavanjpe, V., *Stația de degazare a jetului de metal Bochumer-Verein de la uzina "Central Foundry Forje Plant"*, India, Al VIII-lea Simpozion Internațional DH/BV, Estepona, Spania, 1978, (traducere CPMIM).
90. Asai, S., Kawachi, M., Muchi, I., *Mass transfer rate in ladle refining processes*, Departament of Iron Steel Engineering Nagoya University, Japan, 3-rd Internațional Conference on Injection Metallurgy, Lulea, MEFOS, Jernkontoret, 1983.
91. Antoine, J., Olette, M., *Le traitement sous vide de l'acier liquide*, In: C.I.T., Franța, nr.5, 1979.
92. Randak, R., Eberbach, R., Henrich, R., Voge, H., *Erfahrungen mit dem Vacuumheberverfahren bei der Sehandlung von Edlestahles ans dem Siemens-Martin-Ofen*, Stahl und Eisen, nr.19, 1970.
93. Masai, A. Sakata, N., Oukubot, M., *Deoxidation practice in DH vacuum treatment*, Iron and Steel International, nr.2, 1976, pag.25-34.
94. Kaiyuan, R., Aiqi, Z., Shuqin, Y., *Water modeling of VI process and its application for the production of large forgings*, Nei Mongol Institute of Metal Research, China, , 3-rd Internațional Conference on Injection Metallurgy, Lulea, MEFOS, Jernkontoret, 1983.
95. Kaddah, N.H., Szekely, J., *Turbulence and agitation in ladle metallurgical operations*, Departament of Material Science and Engineering MIT, U.S.A., 3-rd International Conference on Injection Metallurgy, Lulea, MEFOS, Jernkontoret, 1983.
96. Pasarica, V., Croitoru, L., Cosmeleata, G., *Proveniența și conținutul de incluziuni de zgură în oțelul pentru rulmenți degazați și dezoxidați în vid cu Al și FeSi*, În: Metalurgia, România, nr.4, 1981.
97. Pasarica, V., Croitoru, L., Cosmeleata, G., *Proveniența și conținutul de incluziuni nemetalice cu baza Al₂O₃ în oțelul pentru rulmenți*, În: Metalurgia, România, nr.7, 1981.
98. Chitu, Gh., *Evoluția metalurgiei în oală*, În: Metalurgia, România, nr.4, 1984, pag.222-224.
99. *** Revista Metalurgia, nr.3, 2001.
100. *** Revista Metalurgia, nr.12, 2001.