

На правах рукописи

Ушаков Сергей Николаевич



РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА  
ТРУБНОЙ УЛЬТРАНИЗКОСЕРНИСТОЙ СТАЛИ  
В СОВРЕМЕННОМ КИСЛОРОДНО-КОНВЕРТЕРНОМ ЦЕХЕ

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Магнитогорск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова».

Научный руководитель: Бигеев Вахит Абдрашитович,  
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Смирнов Леонид Андреевич,  
доктор технических наук, профессор,  
академик РАН, ОАО «Уральский институт металлов»,  
научный руководитель института,  
г. Екатеринбург

Комолова Ольга Александровна,  
кандидат технических наук,  
ФГБУН «Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова» РАН,  
старший научный сотрудник,  
г. Москва

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный  
университет (национальный исследовательский  
университет)», г. Челябинск

Защита состоится 15 декабря 2020 г. в 15-00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.111.01 на базе ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» по адресу: 455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38, МГТУ, малый актовый зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» и на сайте <http://www.magtu.ru>.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Мезин Игорь Юрьевич

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность темы исследования**

Для экспорта российского газа в страны Европы разработан проект прокладки газопровода «Северный поток–2». Часть двух ниток этого газопровода должна пройти по дну Балтийского моря. Специфика эксплуатации подводных газопроводных систем характеризуется сочетанием высокого внутреннего рабочего давления газа из-за отсутствия промежуточных компрессорных станций и сильного наружного гидростатического давления столба морской воды; агрессивностью морской среды, вызывающей повышенную внешнюю и внутреннюю коррозию. Для реализации этого проекта необходимы электросварные прямошовные трубы с внутренним диаметром 1153 мм и толщиной стенок до 35 мм, способные выдержать рабочее давление до 220 атм. Трубы имеют трехслойное наружное и внутреннее покрытие и изготавливаются из ультранизкосернистой стали марки DNV SAWL 485 FD. Заказ на производство толстого горячекатаного листа из такой стали был получен ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат». Лист должен кататься на стане «5000» из непрерывнолитых слябов, произведенных в кислородно-конвертерном цехе. Поэтому актуальной задачей явилась разработка в условиях кислородно-конвертерного цеха ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» технологии производства трубной стали с ультранизким – не более 0,0015 % содержанием серы.

### **Степень разработанности темы**

Вопросами десульфурации стали в разные годы занимались многие отечественные и зарубежные ученые. Среди них следует отметить исследования Явойского В.И., Кудрина В.А., Поволоцкого Д.Я., Вишкарева А.Ф., Борнацкого И.И., Югова П.И., Лякишева Н.П., Шалимова А.Г., Казакова С.В., Дюдкина Д.А., Григоровича К.В., Семина А.Е., Шешукова О.Ю., Пармы В., Ямады К., Туркдогана Е., Плекингера Е., Лекера Т., Буссара П. и др. Результаты этих исследований являются прочной основой для совершенствования оборудования и развития технологии ковшевой десульфурации стали.

### **Цель и задачи работы**

Цель работы – получение непрерывнолитых слябов из трубной ультранизкосернистой стали марки DNV SAWL 485 FD для производства толстого горячекатаного листа магистрального газопровода «Северный поток–2».

Для достижения этой цели в условиях ПАО «ММК» потребовалось решить следующие задачи:

- изучить известные способы десульфурации чугуна и стали и собственные возможности;
- разработать технологию ковшевой десульфурации чугуна и оценить ее эффективность;
- исследовать особенности технологии выплавки полупродукта в конвертере для получения трубной ультранизкосернистой стали с ковшевой обработкой твердой шлакообразующей смесью;

- разработать технологию ковшевой десульфурации трубной ультранизкосернистой стали на агрегате «ковш-печь» с оценкой ее эффективности;
- изучить особенности вакуумной обработки и непрерывной разливки трубной ультранизкосернистой стали;
- оценить затраты на производство непрерывнолитых слябов из трубной ультранизкосернистой стали.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

- установлена зависимость степени ковшевой десульфурации чугуна от отношения массы флюидизированной извести к массе магния; выявлена более высокая десульфурующая способность магния в смеси реагентов; достижение степени десульфурации не менее 80 % возможно при отношении реагентов 4,3;
- выявлена зависимость между степенью десульфурации металла и отношением массы кусковой извести к массе плавикового шпата на первой стадии обработки стали на агрегате «ковш-печь»; для наиболее эффективного удаления серы рекомендуется иметь данное отношение в интервале 1,9–2,4;
- определена зависимость степени десульфурации металла от интенсивности вдувания флюидизированной извести в потоке аргона для второй стадии обработки стали на АКП; для интенсификации удаления серы рекомендуется вдувать флюидизированную известь с интенсивностью 14–15 кг/(м<sup>3</sup>·мин);
- предложена формула для моделирования процесса десульфурации при вдувании флюидизированной извести на АКП, согласно которой для гарантированного получения конечного содержания серы в металле не более 0,0015 % при удельном расходе дорогостоящей флюидизированной извести не выше 2,8 кг/т необходимо иметь начальное содержание серы не более 0,0032 %.

**Практическая значимость работы** заключается в том, согласно разработанной технологии в кислородно-конвертерном цехе ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» произведены непрерывнолитые слябы из трубной ультранизкосернистой стали марки DNV SAWL 485 FD с содержанием серы не более 0,0015 %. На стане «5000» произведен горячекатаный лист толщиной 30,9 и 34,6 мм для производства электросварных прямошовных труб по проекту «Северный поток-2». В ПАО «Челябинский трубопрокатный завод» отгружено 451673 т листа. Себестоимость непрерывнолитого сляба из стали марки DNV SAWL 485 FD равняется в среднем около 29 тыс. руб., что составляет примерно 72 % от стоимости горячекатаного листа.

Результаты исследований могут быть использованы в учебном процессе высших учебных заведений при изучении металлургических дисциплин.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты исследования степени ковшевой десульфурации чугуна при вдувании в потоке азота флюидизированной извести и магния.
2. Результаты изучения эффективности десульфурации полупродукта в процессе его выпуска из конвертера в ковш твердой шлакообразующей смесью.
3. Результаты исследования ковшевой десульфурации стали на агрегате «ковш-печь» флюидизированной известью.

## **Методология и методы исследований**

Текучесть флюидизированной извести определялась на специальной установке по длине образующегося «ручья» при истечении по желобу с использованием методики фирмы «Almamet GmbH» (Германия). Гранулометрический состав флюидизированной извести оценивался с использованием воздушоструйного ситового аппарата «Hosokawa Alpine e200 LS Basic». Химический состав извести анализировался энергодисперсионном рентгеновском спектрометре «SPECTROXEPoS».

Химический состав проб металла определялся по стандартным методикам с использованием эмиссионного спектрометра SPECTROLAB M8A и анализатора TC-436 фирмы «LECO» (США). Содержание растворенного в металле водорода измерялось по стандартной методике на анализаторе «Hydris Net» (Германия). Химический состав проб шлака определялся по стандартным методикам с использованием спектрометров рентгеновских многоканальных типа ARL 8680S XRF и ARL 8660S XRF, спектрометра рентгенофлуоресцентного ARL 9900 (все – фирмы «ARL», Швейцария).

В работе применялась статистическая обработка производственных данных с использованием корреляционно-регрессионного анализа.

**Личный вклад автора** состоит в формулировании цели и задач исследования, сборе и обработке производственных данных, анализе полученных результатов, систематизации и обосновании защищаемых положений, подготовке материалов для опубликования.

## **Степень достоверности и апробация результатов**

Степень достоверности результатов обеспечивается представительным объемом исходных данных, корректностью применения статистического анализа данных на ЭВМ, получением по разработанной методике производства свыше 450 тыс. т непрерывнолитых слябов из трубной стали с содержанием серы не более 0,0015 %.

Основные положения работы доложены и обсуждены на XV международном Конгрессе сталеплавильщиков и производителей металла (Тула, октябрь 2018 г.), международной научной конференции, посвященной 115-летию со дня рождения академика А.М. Самарина «Физико-химические основы металлургических процессов» (Москва, ИМЕТ РАН, ноябрь 2017 г.), международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Челябинск, ЮУрГУ, 2019 г.).

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 11 научных трудах, в том числе 4 – в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ, 2 статьи – в журналах, индексируемых в международной наукометрической базе Scopus, одна монография и 4 статьи в других изданиях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Содержит 124 страницы машинописного текста, включающего 37 рисунков, 4 таблицы, список литературы из 134 источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

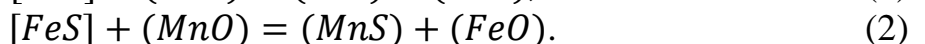
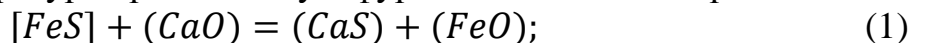
**Во введении** изложены актуальность работы, степень разработанности темы исследования, цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, степень достоверности и апробация результатов.

**В первой главе** по литературным данным рассмотрены вопросы востребованности труб для магистральных газопроводов и требования, предъявляемые к служебным свойствам и составу трубной стали. Отмечено, что в России и за рубежом постоянно растет спрос на трубы большого диаметра для магистральных газопроводов, эксплуатируемых в экстремальных северных условиях, агрессивной морской среде и др. Для изготовления труб большого диаметра требуется толстолистовой прокат с высокими значениями пределов прочности и текучести, ударной вязкости, обладающий достаточной пластичностью, свариваемостью в различных условиях, коррозионной и хладостойкостью при экономном легировании. ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» получил заказ на производство горячекатаного листа толщиной 30,9 и 34,6 мм из ультранизкосернистой стали для изготовления электросварных прямошовных труб по проекту «Северный поток-2». В ККЦ ПАО «ММК» потребовалось разработать технологию производства слябовых непрерывнолитых заготовок из ультранизкосернистой стали марки DNV SAWL 485 FD следующего химического состава, % (согласно ТУ 14-101-944-2016):

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni
0,04...0,06;	0,04...0,12;	1,7...1,8;	нб 0,0015;	нб 0,013;	нб 0,08;	0,27...0,34;
Cu	Mo	Ti	Nb	V	N	
0,20...0,27;	0,10...0,16;	0,015...0,023;	0,039...0,048;	нб 0,02;	нб 0,008;	
Al						
0,025...0,045.						

**Во второй главе** приведена известная информация о сере в стали, принципах ее удаления из черных металлов, способах ковшевой десульфурации чугуна и стали. Во всех, кроме автоматных, сталях сера является нежелательным компонентом, вызывая снижение механической прочности, ударной вязкости (особенно в поперечном прокатке направлении) и свариваемости металла, ухудшение его электротехнических, антикоррозионных и других служебных свойств. Вредное влияние серы на свойства стали снижается при увеличении содержания в ней марганца, кальция, редкоземельных металлов.

В технической литературе процесс десульфурации описывается реакциями



Для реакции



коэффициент распределения серы между шлаком и металлом может быть определен из зависимости

$$L_S = \frac{(S)}{[S]} \approx \frac{x_{(S^{2-})}}{[S]} = K_S \frac{\gamma_{(O^{2-})} f_{[S]} x_{(O^{2-})}}{\gamma_{(S^{2-})} f_{[O]} [O]} = K'_S \frac{x_{(O^{2-})}}{[O]}, \quad (4)$$

где  $(S)$ ,  $[S]$  – содержание серы в шлаке и металле, %;

$x_{(S^{2-})}$ ,  $x_{(O^{2-})}$  – ионные доли серы и кислорода в шлаке, вычисленные от общего числа ионов (анионов и катионов);

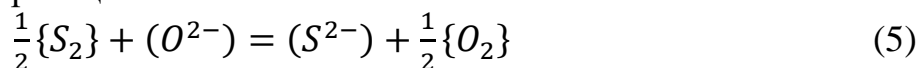
$f_{[S]}$ ,  $f_{[O]}$ ,  $\gamma_{(S^{2-})}$ ,  $\gamma_{(O^{2-})}$  – коэффициенты активности их в металле и шлаке;

$K_S$  – константа равновесия реакции (3);

$K'_S$  – комплексная константа, включающая константу равновесия и коэффициенты активности.

Из выражения (4) следует, что удаление серы из металла в шлак происходит тем полнее, чем выше содержание ионной доли кислорода в шлаке и чем ниже окисленность металла. Десульфурация металла ускоряется при перемешивании металла под шлаком при продувке аргоном.

Для удаления серы важными характеристиками шлака являются его основность, окисленность, вязкость. Сульфидная емкость шлака ( $C_S$ , %) выражается через константу равновесия реакции



и определяется следующим образом:

$$C_S = (S^{2-}) \cdot \left[ \frac{p_{O_2}}{p_{S_2}} \right]^{0.5} = K_p \cdot a_{O^{2-}}, \quad (6)$$

где  $(S^{2-})$  – содержание серы в шлаке, % (мас.);  $p_{O_2}$ ,  $p_{S_2}$  – парциальное давление кислорода и серы в газовой фазе, Мпа;  $K_p$  – константа равновесия реакции (5);  $a_{O^{2-}}$  – активность (эффективная концентрация) свободного аниона кислорода  $O^{2-}$  в шлаке.

Экспериментальные данные по сульфидной емкости шлаков системы  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  при температуре 1650 °С в зависимости от состава шлака в мольных долях представлены на рисунке 1.

В литературе приводятся различные значения сульфидной емкости ковшевых шлаков в интервале 0,0035–0,0186 %.

Удаление серы из чугуна происходит более активно, чем из стали из-за более высокого содержания в металле углерода и кремния.

Поэтому необходимо проводить предварительную обработку жидкого чугуна в ковше перед его заливкой в конвертер.

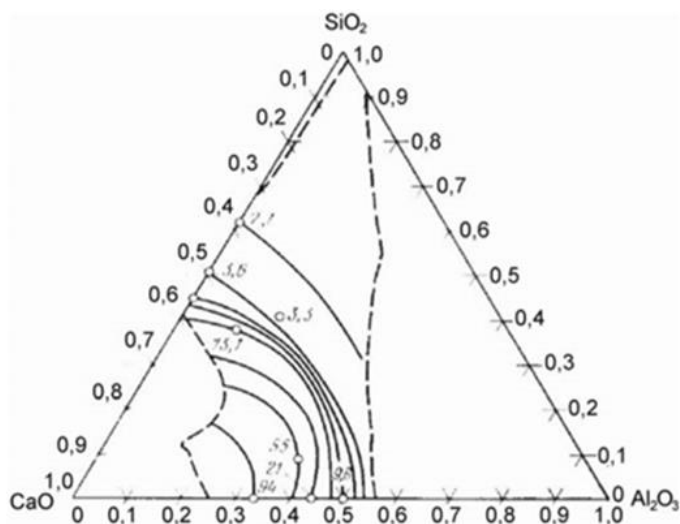


Рисунок 1 – Сульфидная емкость  $C_S \times 10^4$  шлаков  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  в гомогенной области при 1650 °С в зависимости от состава (мольные доли)

Существует несколько способов ковшевой десульфурации чугуна:

– реагент (известь, смесь извести с плавиковым шпатом или глиноземом, карбид кальция, сода и др.) вводится в чугун через вращающуюся фурму с лопатками

- в потоке азота или добавляется сверху («Kanbara Reactor process», Япония);
- гранулированный магний азотом инжектируется:
  - через подвижную фурму, опускаемую сверху в металл («ММІ», «Ukraine–Desmag process»);
  - через подвижную фурму, опускаемую сверху в металл, вместе с известью (процесс соинъекции);
  - через фурму, встроенную в боковую стенку заливочного ковша (Руставский металлургический завод и фирма «INJECTALL», Англия);
- магний, смесь из магния и карбида кальция, магния и извести или доломита вводится в виде содержимого порошковой проволоки.

Рассмотренные способы сопоставимы между собой по эффективности. Поэтому выбор способа десульфурации чугуна должен делаться, исходя из экономических соображений, причем первостепенное значение имеет цена реагентов.

Процесс десульфурации стали может быть эффективно реализован при условии глубокого раскисления металла и наличии высокоосновного низкоокисленного жидкоподвижного шлака в сочетании с перемешиванием металла под шлаком вследствие продувки аргоном.

Глубокая десульфурация стали достигается поэтапной ковшевой обработкой полупродукта в процессе выпуска из агрегата твердой шлакообразующей смесью, состоящей из извести и плавикового шпата, с последующей обработкой расплава на агрегате «ковш-печь» под «белым» шлаком и вдуванием порошкообразных материалов: силикокальция, карбида кальция, флюидизированной извести и других реагентов.

**В третьей главе** рассмотрена базовая технология производства трубной стали в ККЦ ПАО «ММК», осуществляемая по схеме: ковшевая обработка чугуна–выплавка полупродукта в конвертере–ковшевая обработка стали на агрегате «ковш-печь»–вакуумирование стали–непрерывная разливка стали на МНЛЗ.

Ковшевая обработка чугуна осуществляется на установке десульфурации чугуна (УДЧ) годовой производительностью 3 млн. т. В чугун, находящийся в ковше вместимостью 320 т, через верхнюю фурму азотом инжектируются гранулированный магний и флюидизированная известь с последующим скачиванием шлака из заливочного ковша. Установка производства флюидизированной извести (УПФИ) фирмы «Almamet GmbH» (Германия) эксплуатируется в доломито-обжиговом цехе горно-обогательного производства ПАО «ММК» и имеет проектную производительность 6720 т/год (с возможностью увеличения до 12720 т/год). В качестве флюидизатора используется специальное силиконовое масло с расходом около 1,0 кг/т извести. Известь имеет высокое качество:

- относительное изменение массы при прокаливании (ОИМП) – 1,4% (норма – не более 3,5 %);
- массовая доля гидратной воды – 0,5%;
- массовая доля оксидов кальция и магния – 98,0%;
- массовая доля фракции более 100 мкм – 3,2% (норма – не более 4,0 %);



– текучесть (длина «ручья») – 0,8 м (норма – не менее 0,5 м).

По расчетным данным суммарная площадь поверхности частиц флюидизированной извести диаметром 0,050 мм примерно в 500 раз больше площади поверхности куска извести диаметром 25 мм эквивалентного объема.

Сталь выплавляется в одном из трех кислородных конвертеров (емкость 370 т с верхней продувкой кислородом). Конвертер имеет периклазоуглеродистую футеровку с отъемным днищем. Продувка кислородом сверху ведется через шести-сопловую рабочую фурму с интенсивностью 1100–1500 м<sup>3</sup>/мин. Выплавка стали в конвертере включает в себя следующие основные технологические операции: завалка лома из двух совков емкостью по 65 м<sup>3</sup>, загрузка части извести; заливка чугуна; продувка кислородом, в начале продувки загрузка шлакообразующих материалов; отбор проб металла и шлака, замер температуры металла; выпуск металла, раскисление-легирование металла в ковше, введение твердой шлакообразующей смеси в ковш; нанесение гарнисажа на футеровку конвертера; слив шлака; осмотр футеровки и подготовка к следующей плавке. Продолжительность плавки составляет 35–40 мин.

Ковшечная обработка трубной стали проводится на двухпозиционном агрегате «ковш-печь» (АКП) фирмы «SMS MEVAC». Трансформатор имеет мощность 56 МВА, максимальная скорость нагрева металла составляет 5 °С/мин. На АКП возможны следующие варианты десульфурации металла:

- десульфурация стали специально подготовленным «белым» шлаком;
- глубокая десульфурация стали при вдувании аргоном через наклонную верхнюю фурму флюидизированной извести.

Вакуумная обработка металла осуществляется на двухпозиционной установке вакуумирования стали циркуляционного типа. Пароэжекторный насосный агрегат обеспечивает создание минимального разрежения 0,5 мм рт. ст. в вакуумной камере объемом 40 м<sup>3</sup>.

Трубная сталь разливается на одноручьевой слябовой МНЛЗ криволинейного типа с вертикальным участком фирмы «SMS–Demag». Проектная производительность машины равна 1,65 млн. т слябов с размерами поперечного сечения (250, 300, 350)×(1400–2700) мм. Базовый радиус машины составляет 11 м, металлургическая длина – 34,2 м. Машина производит мягкое обжатие заготовки в процессе разлива стали.

Приведены методики и оборудование для определения текучести и состава флюидизированной извести, химического состава металла и шлака.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования особенностей технологии производства в ККЦ ПАО «ММК» ультранизкосернистой трубной стали марки DNV SAWL 485 FD.

При опробовании технологии ковшечной обработки чугуна на УДЧ проанализирован массив данных из 89 плавов. Установлены статистически значимые зависимости степени десульфурации чугуна ( $\eta_{\text{с}}$ , %) от продолжительности продувки азотом ( $\tau_{\text{вд}}$ , мин), суммарного расхода флюидизированной извести и магнезия ( $R_{\text{сум}}$ , кг), а также от отношения их расходов ( $O_{\text{расх}}$ )

$$\eta_{\text{ч}} = 0,489 \cdot \tau_{\text{вд}} + 67,66, \quad r = 0,302, \quad r_{0,01} = 0,272; \quad (7)$$

$$\eta_{\text{ч}} = 0,0282 \cdot R_{\text{сум}} + 54,82, \quad r = 0,552, \quad r_{0,001} = 0,343; \quad (8)$$

$$\eta_{\text{ч}} = 129,34 - 11,56 \cdot O_{\text{расх}}, \quad r = -0,689, \quad r_{0,001} = 0,343. \quad (9)$$

Сравнение абсолютных значений коэффициентов парной корреляции полученных зависимостей показывает, что наиболее сильное влияние на процесс десульфурации чугуна оказало отношение массы флюидизированной извести к массе магнезия во вдуваемой смеси (9). С уменьшением этого отношения от 6,5 до 3,8 (рисунок 2) эффективность обработки растет, что свидетельствует о более высокой десульфурующей способности магнезия в смеси реагентов.

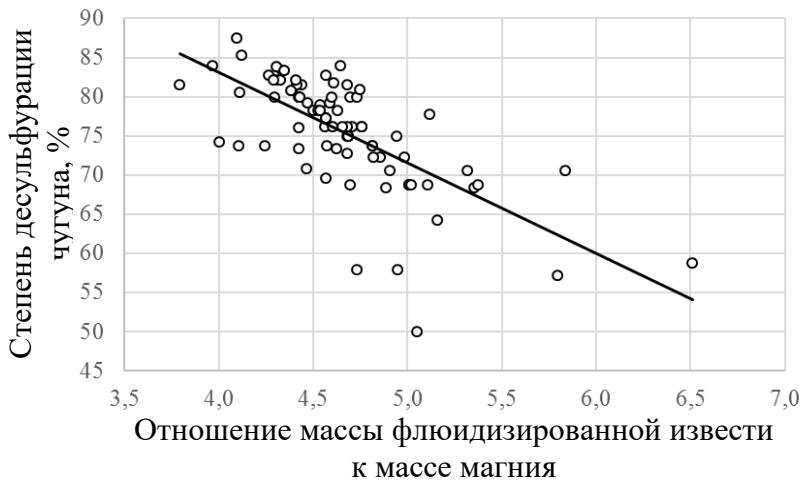


Рисунок 2 – Зависимость степени десульфурации чугуна от отношения массы флюидизированной извести к массе магнезия

Согласно данной зависимости для получения степени десульфурации чугуна, равной 80 %, достаточно иметь отношение между массой флюидизированной извести и массой магнезия около 4,3. Исходное содержание серы составляло от 0,014 до 0,036 % (среднее – 0,022 %). Конечное содержание серы в чугуне изменялось в интервале от 0,003 до 0,008 % и в среднем равнялось 0,005 %.

При опробовании на УДЧ технологии ковшевой десульфурации чугуна с удельным расходом флюидизированной извести и магнезия 1,9 и 0,4 кг/т соответственно при продувке азотом длительностью до 15 мин достигнута средняя степень десульфурации чугуна 77,3 %. Этот показатель оказался выше при широком опробовании технологии в течение 15 месяцев (таблица).

Результаты обработки чугуна на УДЧ при производстве стали марки SAWL 485 FD (усредненные данные)

Параметр	Значение	
Количество ковшей чугуна, шт.	539	
Продолжительность, мин:	продувки	11,1
	обработки	31,8
Удельная масса, кг/т:	флюидизированная известь	1,76
	магний	0,40
Снижение температуры чугуна, °С	6	
Содержание серы, %:	до обработки	0,020
	после обработки	0,003
Степень десульфурации чугуна, %	85	

На первой стадии десульфурации технологии производства стали марки SAWL 485 FD – при ковшевой обработке чугуна на УДЧ возможно достижение содержания серы в чугуне 0,003–0,005 %.

Особенности выплавки полупродукта в 370-т конвертере с верхней продувкой кислородом заключаются в определенном соотношении расходов жидкого чугуна и лома, их составе, в чугуне содержание серы не должно превышать 0,005 %, обязательном проведении промежуточного скачивания шлака и наведения нового, отсутствии додувки металла, содержании серы в металле перед выпуском из конвертера не более 0,015 %, количестве вводимой в ковш твердой шлакообразующей смеси из кусковой извести и плавикового шпата и других параметрах.

В работе исследован массив производственных данных из 29 плавов с предварительной десульфурацией чугуна, содержащего в среднем 0,005 % серы после ковшевой обработки. Информация о среднем содержании серы в стали на разных этапах производства представлена на рисунке 3.



Рисунок 3 – Усредненные данные о содержании серы в металле на разных этапах производства стали марки DNV SAWL 485 FD

Для наведения «белого» шлака с суммарным содержанием оксидов железа и марганца не более 1 % в ковш вводились следующие материалы: кусковая известь – 3,2 кг/т; плавиковый шпат – 1,7 кг/т; алюминий гранулированный – 0,26 кг/т. Обработка производилась с обязательной продувкой металла аргоном через донные пробки ковша. Среднее содержание серы в металле снизилось (см. рисунок 3) с 0,0075 до 0,0048 %.

Для проведения глубокой десульфурации металла производилось вдувание в него флюидизированной извести производства ПАО «ММК» в потоке аргона через фурму. Режим вдувания извести на АКП характеризовался параметрами, имеющими следующие средние значения: расход флюидизированной извести –

Сначала десульфурация металла производилась твердой шлакообразующей смесью (ТШС) в ковше во время выпуска металла из конвертера, состоящей из извести со средним расходом 8,7 кг/т и плавикового шпата (2,0 кг/т). Для раскисления шлака применялся гранулированный алюминий с расходом около 2,35 кг/т. Содержание серы в стали уменьшилось в среднем с 0,0095 % до 0,0075 %.

Дальнейшая десульфурация металла осуществляется на АКП.

2,63 кг/т; продолжительность вдувания – 19 мин; расход аргона – 3,8 м<sup>3</sup>. Вдувание флюидизированной извести позволило уменьшить содержание серы (см. рисунок 3) в среднем с 0,0048 % до 0,0013 %.

Изучение относительного количества удаленной серы на разных стадиях ковшевой десульфурации показало, что при обработке металла ТШС удаляется менее четвертой части (24 %) всей удаленной серы, а бóльшая часть (76 %) – на агрегате «ковш-печь».

Наибольшая степень десульфурации металла достигается при вдувании флюидизированной извести (72 %), что в 3,4 и 2 раза превышает данный показатель при обработке ТШС на выпуске из конвертера (21 %) и при обработке на АКП под «белым» шлаком (36 %).

При корреляционно-регрессионном анализе производственных данных десульфурации металла вводом ТШС на выпуске из конвертера не удалось выявить влияния параметров технологии на степень удаления серы, изменявшейся в широком интервале значений от 13 до 36 %. Это объясняется попаданием в ковш при выпуске металла различного количества конвертерного шлака из-за отсутствия надежной его отсечки.

При десульфурации металла на АКП под «белым» шлаком выявлена зависимость между степенью десульфурации металла и отношением массы кусковой извести к массе плавикового шпата (рисунок 4).

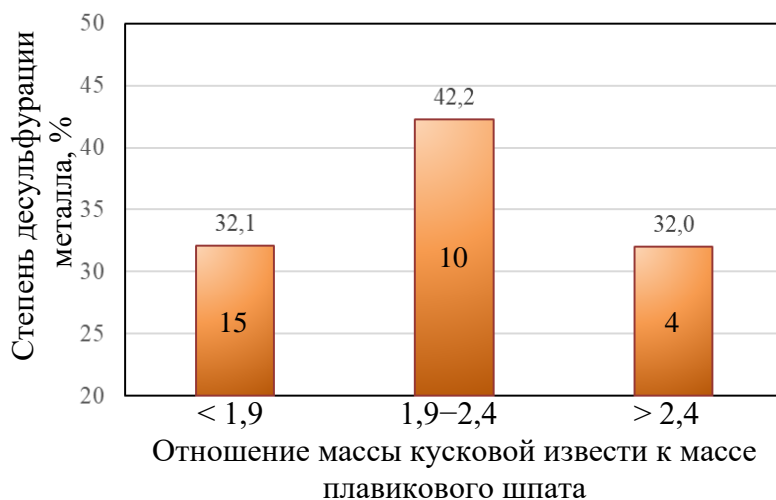


Рисунок 4 – Зависимость степени десульфурации металла на АКП под «белым шлаком» от отношения массы кусковой извести к массе плавикового шпата: цифры внутри столбиков – количество плавок

При отношении массы кусковой извести к массе плавикового шпата, равном 1,9–2,4, достигается наиболее эффективное удаление серы на данной стадии обработки.

Для десульфурации металла на АКП при вдувании флюидизированной извести определена линейная возрастающая зависимость степени десульфурации металла ( $\eta_m$ , %) от удельного расхода флюидизированной извести ( $g_{\text{фи}}$ , кг/т):

$$\eta_m = 3,34 g_{\text{фи}} + 62,37, \quad r = 0,315. \quad (10)$$

Данная зависимость статистически значима с вероятностью 90 %. Определенный интерес представляет зависимость, характеризующая влияние интенсивности вдувания флюидизированной извести на степень десульфурации металла (рисунок 5). Для улучшения удаления серы рекомендуется вдувать флюидизированную известь с интенсивностью 14–15 кг/(м<sup>3</sup>·мин).

Общая степень ковшевой десульфурации металла при получении стали марки DNV SAWL 485 FD составила 86 %.

Высокий уровень степени десульфурации стали этой марки подтверждается результатами анализа большого массива из 539 плавов, выплавленных в течение 15 месяцев. Средние значения содержания серы в пробах металла, отобранных на повалке конвертера и из промежуточного ковша МНЛЗ, равнялись 0,007 и 0,0012 % соответственно. Средняя величина степени десульфурации составила 83 %.

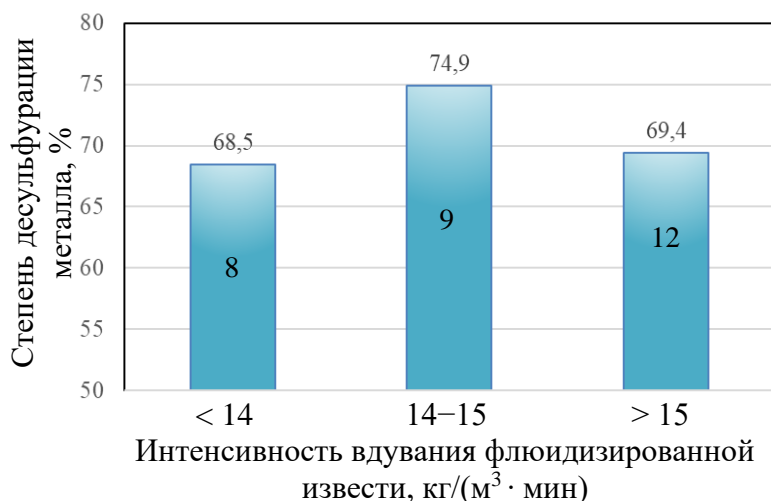


Рисунок 5 – Зависимость степени десульфурации металла на АКП от интенсивности вдувания флюидизированной извести в потоке аргона: цифры внутри столбиков – количество плавов

При исследовании 29 плавов удельный расход флюидизированной извести изменялся в очень широких пределах от 0,6 до 3,9 кг/т – в 6,5 раз. Для уточнения необходимого расхода материала были дополнительно проведены 27 плавов стали класса прочности К60 и марки DNV SAWL 485 FD.

На рисунке 6 показана зависимость содержания серы в маркировочной пробе металла ( $[S]$ , %) от удельного расхода флюидизированной извести ( $g_{\text{фи}}$ , кг/т) на АКП

$$[S] = 0,0031 - 0,0008 \cdot g_{\text{фи}}, \quad r = 0,637, \quad r_{0,001} = 0,597. \quad (11)$$

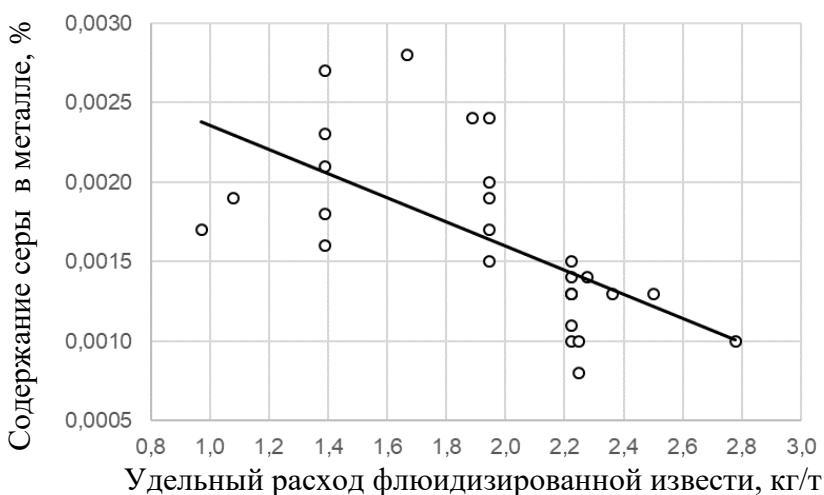


Рисунок 6 – Зависимость содержания серы в трубной стали от удельного расхода флюидизированной извести

Для получения в трубной стали содержания серы не более 0,0015 % удельный расход флюидизированной извести должен быть 2,2–2,8 кг/т.

В работе также были рассчитаны значения итогового коэффициента распределения серы как отношение содержания серы в шлаке перед окончанием обработки на АКП к содержанию серы в маркировочной пробе металла.

Коэффициент распределения серы между шлаком и металлом изменялся в очень широком интервале: от 100 до 400.

На рисунке 7 приведена зависимость коэффициента распределения серы ( $L_S$ ) от удельного расхода флюидизированной извести ( $g_{\text{фи}}$ , кг/т), имеющая вид

$$L_S = 86 \cdot g_{\text{фи}}^3 - 352 \cdot g_{\text{фи}}^2 + 484 \cdot g_{\text{фи}} - 68, \quad \eta = 0,70. \quad (12)$$

В работе предложена формула для расчета содержания серы в металле после обработки флюидизированной известью

$$[S]_{\text{к}} = \frac{1000 \cdot [S]_{\text{н}} + g_{\text{фи}} \cdot (S)_{\text{фи}}}{1000 + g_{\text{фи}} \cdot L_S}, \quad (13)$$

где  $[S]_{\text{н}}$ ,  $[S]_{\text{к}}$  – начальное и конечное содержание серы в металле, %;

$g_{\text{фи}}$  – удельный расход флюидизированной извести, кг/т;

$(S)_{\text{фи}}$  – содержание серы в флюидизированной извести, %;

$L_S$  – коэффициент распределения серы между шлаком и металлом, рассчитываемый по уравнению (12).

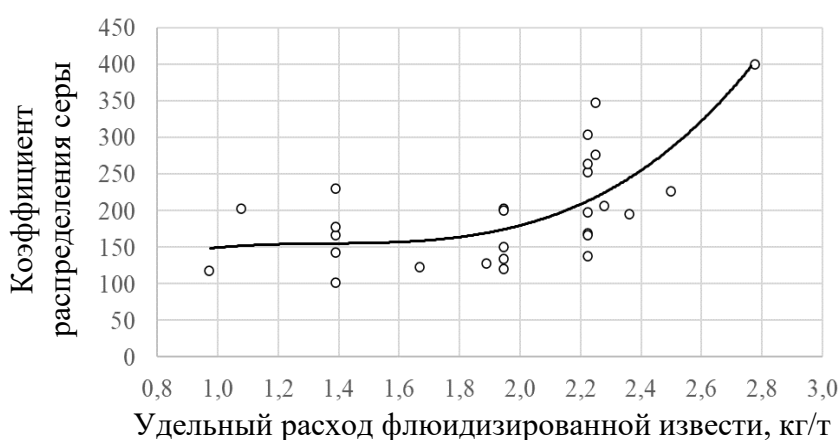


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента распределения серы от удельного расхода флюидизированной извести



Рисунок 8 – Расчетные значения конечного содержания серы в зависимости от ее начального содержания и удельного расхода флюидизированной извести (цифры у линий, кг/т)

Математическое моделирование процесса десульфурации стали на АКП при вдувании флюидизированной извести проведено для начального содержания серы 0,0020–0,0035 %, удельного расхода извести 2,2–2,8 кг/т и содержания серы в ней 0,01 %. Результаты моделирования представлены на рисунке 8.

Для гарантированного получения требуемого конечного содержания серы в металле (не более 0,0015 %) при удельном расходе дорогостоящей флюидизированной извести не выше 2,8 кг/т необходимо иметь начальное содержание серы не более 0,0032 %.

В конце ковшевой обработки на АКП шлак имеет следующий химический состав (% по массе, средние значения):

<i>CaO</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>MgO</i>	<i>MnO</i>	<i>FeO</i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>S</i>
56,0	10,0	7,0	0,5	0,8	23,0	0,30.

Основность шлака равна в среднем 5,6 при температуре 1580–1600 °С.

Таким образом, разработанная технология десульфурации металла позволяет получать ультранизкосернистую трубную сталь с содержанием серы менее 0,0015 % для производства прямошовных труб большого диаметра.

Вакуумная обработка металла на установке циркуляционного типа продолжается не менее 30 мин до получения содержания водорода не более 2 *ppm*, содержания алюминия – 0,030–0,035 % и растворенного кислорода – не более 5 *ppm*.

Из стали марки DNV SAWL 485 FD отливаются слябовые непрерывнолитые заготовки с размерами поперечного сечения 300×2600 мм. Температура ликвидус стали изменяется в интервале 1517–1521 °С и в среднем равняется 1519 °С. Перегрев металла в сталеразливочном ковше над температурой ликвидус составляет 50–70 °С, а в промежуточном ковше МНЛЗ – 15–35 °С. Скорость вытягивания сляба из кристаллизатора изменяется в диапазоне 0,7–0,85 м/мин в зависимости от температуры разливаемого металла. Мягкое обжатие слябов в процессе разливки производится на величину 4,0–6,0 мм. Вторичное охлаждения слябов проводится согласно режиму, применяемому для группы низкоуглеродистой стали с легирующими элементами.

Средняя себестоимость непрерывнолитого сляба из стали марки DNV SAWL 485 FD составляет около 29 тыс. руб. На стане «5000» из непрерывнолитых слябов изготовлен толстый горячекатаный лист толщиной 30,9 и 34,6 мм, поставленный в ПАО «ЧТПЗ» в количестве 451673 т.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для получения ультранизкосернистой стали марки DNV SAWL 485 FD в ККЦ ПАО «ММК» десульфурация металла проводится в несколько этапов:

первый – ковшевая обработка чугуна на УДЧ вдуванием смеси из флюидизированной извести и магнезия в потоке азота;

второй – ковшевая обработка полупродукта в процессе его выпуска из конвертера твердой шлакообразующей смесью;

третий – ковшевая обработка стали на агрегате «ковш-печь» в две стадии:

– обработка под «белым» шлаком;

– вдувание флюидизированной извести в потоке аргона.

2. На первом этапе десульфурации металла установлены статистически значимые зависимости степени десульфурации чугуна от продолжительности продувки азотом, суммарного расхода флюидизированной извести и магнезия, а также от отношения их массы. Выявлена более высокая десульфурующая способность магнезия в смеси реагентов. После освоения технологии ковшевой десульфурации чугуна при среднем отношении массы флюидизированной извести к массе магнезия 4,4 удалось получить конечное содержание серы на уровне 0,003 % и степень десульфурации чугуна – 85 %.

3. Особенности выплавки полупродукта в 370-т конвертере с верхней продувкой кислородом заключаются в определенном соотношении расходов жидкого чугуна и лома, их составе, в чугуне содержание серы не должно превышать 0,005 %, обязательном проведении промежуточного скачивания шлака и наведения нового, отсутствии додувки металла, содержании серы в металле перед выпуском из конвертера не более 0,015 %, количестве вводимой в ковш твердой шлакообразующей смеси из кусковой извести и плавикового шпата и других параметрах. Степень десульфурации металла на втором этапе десульфурации металла очень нестабильна из-за недостаточно надежной отсечки конвертерного шлака и в среднем составляет 24 %.

4. Основной вклад в десульфурацию металла вносит третий этап – обработка стали на агрегате «ковш-печь», когда удаляется около 76 % от общего количества серы. На первой стадии обработки стали под «белым» шлаком для снижения содержания серы в стали до 0,003–0,005 % выявлена зависимость между степенью десульфурации металла и отношением массы кусковой извести к массе плавикового шпата. При отношении 1,9–2,4 достигается наиболее эффективное удаление серы. Для второй стадии обработки – глубокой десульфурации стали путем вдувания в потоке аргона флюидизированной извести определена линейная возрастающая зависимость степени десульфурации металла от удельного расхода флюидизированной извести и зависимость от интенсивности вдувания флюидизированной извести. Для улучшения удаления серы рекомендуется вдувать флюидизированную известь с интенсивностью 14–15 кг/(м<sup>3</sup>·мин). Предложена формула для моделирования процесса десульфурации при вдувании флюидизированной извести на АКП. Проведено математическое моделирование и даны рекомендации для гарантированного получения требуемого содержания серы в стали после обработки. Общая степень ковшевой десульфурации металла 539 плавов при получении стали марки DNV SAWL 485 FD составила 83 %.

5. Разработанная технология десульфурации металла позволяет получать ультранизкосернистую трубную сталь с содержанием серы менее 0,0015 % для производства электросварных прямошовных труб большого диаметра.

6. В работе также рассмотрены особенности вакуумной обработки стали марки DNV SAWL 485 FD на установке вакуумирования стали циркуляционного типа и разливки на одноручьевой МНЛЗ криволинейного типа с вертикальным участком на слябы сечением 300×2600 мм.

7. На прокатном стане «5000» ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» произведен горячекатаный лист толщиной 30,9 и 34,6 мм для производства электросварных прямошовных труб по проекту «Северный поток-2». В ПАО «Челябинский трубопрокатный завод» отгружено 451673 т листа. Себестоимость непрерывнолитого сляба из стали марки DNV SAWL 485 FD равняется в среднем около 29 тыс. руб., что составляет примерно 72 % от стоимости горячекатаного листа.



## Публикации по теме диссертационного исследования

### ***В рецензируемых научных изданиях (из перечня ВАК):***

1. Современные процессы ковшевой десульфурации чугуна / С.Н. Ушаков, В.А. Бигеев, А.М. Столяров, М.В. Потапова // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2019. – Т.17. – №2. – С. 17–23.
2. Технология производства трубной ультранизкосернистой стали / С.Н. Ушаков, В.А. Бигеев, А.М. Столяров, М.В. Потапова // Черные металлы. – №12 (1056), – декабрь 2019. – С. 26-31.
3. Ушаков, С.Н. Десульфурация стали на агрегате «ковш-печь» / С.Н. Ушаков // Теория и технология металлургического производства. – 2020. – №2 (33). – С. 4–10.
4. Особенности ковшевой десульфурации при производстве низкосернистой трубной стали / С.Н. Ушаков, В.А. Бигеев, А.М. Столяров и др. // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2020. – Том 76. – №7. – С. 716–720.

### ***В изданиях, входящих в международную базу цитирования Scopus:***

5. Manufacture of Low-Sulfur Pipe Steel with Ladle Desulfurization of Cast Iron / S.N. Ushakov, V.A. Avramenko, V.A. Bigeev, A.M. Stolyarov, M.V. Potapova // Metallurgist. – 2018. – V.61. – №11–12. – P. 967–970.
6. Ladle Desulfurization of Converter Low-Sulfur Pipe Steel / S.N. Ushakov, V.A. Bigeev, A.M. Stolyarov, M.V. Potapova // Metallurgist. – 2018. – V.62. – №7–8. – P. 667–673.

### ***В других изданиях:***

7. Литейно-прокатный комплекс металлургической компании «ММК-Metalurji» (монография) / С.Н. Ушаков, В.А. Бигеев, А.М. Столяров, А.Х. Валиахметов – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2013. – 114 с.
8. Освоение технологии десульфурации чугуна в ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» / С.Н. Ушаков, Б.А. Сарычев, С.М. Добрынин и др. // Сборник трудов XV международного Конгресса сталеплавателей и производителей металла: Межрегиональная общественная организация «Ассоциация сталеплавателей». – Москва – Тула. – 15–19 октября 2018. – С. 326–331.
9. Ковшечная обработка стали с вдуванием флюидизированной извести / С.Н. Ушаков, В.А. Бигеев, А.М. Столяров, В.В. Мошкунев // Теория и технология металлургического производства. – 2016. – №2 (19). – С. 26–29.
10. Особенности производства конвертерной стали с ультранизким содержанием серы / С.Н. Ушаков, В.А. Бигеев, А.М. Столяров, А.Б. Сычков // Физико-химические основы металлургических процессов: сборник трудов Международной научной конференции, посвященной 115-летию со дня рождения академика А.М. Самарина. – Москва: ИМЕТ РАН. – 14-15 ноября 2017 г. – С. 81.
11. Влияние химического состава шлака на десульфурацию трубных марок стали на агрегате печь-ковш в ККЦ ПАО ММК / С.Н. Ушаков, В.А. Бигеев, Е.В. Соколова и др. // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XVIII Международной конференции. – Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ. – 2019. – Ч. 1. – С. 169–172.