

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

САИТГАРАЕВ АЛЬБЕРТ АХМЕТГАРЕЕВИЧ

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ
ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ ИЗОТРОПНОЙ СТАЛИ С
ОСОБОНИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА И СЕРЫ



Специальность 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, доцент
Кожухов Алексей Александрович

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	- 4 -
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	- 12 -
1.1. Назначение и требования, предъявляемые к электротехническим изотропным маркам стали	- 12 -
1.2. Технологические схемы производства электротехнических изотропных марок стали в условиях ПАО «НЛМК»	- 35 -
1.3. Факторы, сдерживающие (усложняющие) получение стали с углеродом менее 0,003%, серы менее 0,002% в готовой стали	- 41 -
Постановка задач исследований	- 42 -
2. ПРЕДМЕТ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	- 43 -
2.1. Обоснование и выбор марки стали для проведения исследования и совершенствования технологии	- 43 -
2.2 Аналитическое оборудование и методики, используемые для обработки результатов	- 45 -
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ПЛАВОК, ПРИНЯТЫХ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЖИМОВ РАФИНИРОВАНИЯ РАСПЛАВА ОТ УГЛЕРОДА И СЕРЫ ПРИ ВЫПЛАВКЕ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ	- 52 -
3.1. Поведение углерода и факторы, влияющие на стабильность результатов и степень обезуглероживания по действующей НД	- 55 -
3.2. Поведение серы и факторы, влияющие на стабильность результатов и степень рафинирования	- 58 -
Выводы к разделу	- 71 -
4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЛУБОКОГО ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ И ДЕСУЛЬФУРАЦИИ РАСПЛАВА	- 72 -
4.1. Термодинамическое обоснование возможности получения низких значений содержания углерода на имеющемся оборудовании в ПАО «НЛМК»	- 72 -

4.2. Многофакторный регрессионный анализ (МРА) для определения значимости различных факторов на достижение требуемого содержания углерода в металле	- 75 -
4.3. Влияние гидродинамических параметров вакууматора на достижение конечного углерода в металле. оценка влияния интенсивности циркуляции на скорость обезуглероживания расплава	- 85 -
4.4. Влияние окисленности металла и шлака на глубокое обезуглероживание расплава при циркуляционном вакуумировании. балансировый расчет кислорода, участвующего в проведении глубокого обезуглероживания	- 99 -
4.5. Теоретическое и экспериментальное исследование влияния технологических факторов обработки в КЦ-1 на поступление углерода в расплав после этапа обезуглероживания	- 110 -
4.6. теоретическое обоснование возможности глубокой десульфурации на оборудовании ПАО «НЛМК»	- 135 -
4.7. Оценка приоритетного влияния углерода и серы на удельные магнитные потери ЭИС	- 162 -
Выводы к разделу	- 167 -
5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ ИЗОТРОПНОЙ СТАЛИ С ЗАДААННЫМИ СЛУЖЕБНЫМИ СВОЙСТВАМИ	- 169 -
5.1 Совершенствование и разработка технологических режимов обработки электротехнической изотропной стали на агрегате циркуляционного вакуумирования, обеспечение низких содержаний углерода	- 169 -
5.2 Совершенствование и разработка технологических режимов обработки электротехнической изотропной стали на установке доводки металла, обеспечение низких содержаний серы	- 171 -
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	- 179 -
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	- 182 -
ПРИЛОЖЕНИЯ	- 194 -

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В последние десятилетия в мире происходит расширение электрификации и распространение цифровых технологий во все сферы производственных процессов, о чем указывают исследования авторов Гальперовой Е. В. и Мазуровой О.В. института систем энергетики им. Л.А. Мелентьева [1]. Результаты аналитического анализа международного энергетического агентства под руководством доктора Фатих Бироля (Dr Fatih Birol) указывают, что только цифровизация и электрификация производственных и бытовых процессов позволит повысить их энергоэффективность и снизить расход топлива и энергию [2].

Потенциальные возможности Российской науки, промышленного сектора на данный момент не в полной мере находят воплощение в реальных секторах экономики. Однако в будущем ситуация должна существенно измениться в лучшую сторону. Этому должна способствовать потребность рынка в новых марках стали с характеристиками опережающие свое время. Реализация государственных национальных программ по производству и использованию электрического автомобильного транспорта на период до 2030 г. весомое тому подтверждение [3]. Согласно данным Автостата на 1 января 2023 года в России зарегистрировано 20,7 тыс. электромобилей. Увеличение продаж электромобилей только в 2022 году по отношению к 2021 году составило 33%. Несмотря на падение рынка легковых автомобилей на 58,7% сегмент электромобилей продолжает расти. Планы по развитию производства и использования электрического автомобильного транспорта в Российской Федерации можно также оценить по парку зарядных станций к 2030 году, которые могут составить 72000 шт. против 4367 шт. в 2022 году. Получение марок электротехнической стали в условиях ПАО «НЛМК» способно решить поставленную задачу Правительства РФ и привести к импортозамещению с созданием отечественных электромобилей.

По оценкам специалистов Института систем энергетики им. Л. А. Мелентьева к 2050 г. спрос на электроэнергию в России может возрасти: в консервативном варианте – на 30%, в базовом – на 47% за счет расширения электрификации во всех секторах экономики [4]. В структуре электропотребления будет увеличиваться доля обрабатывающей промышленности, непродовольственной сферы, сельского хозяйства и транспорта.

В зарубежных изданиях (США, Южная Корея, Япония) прогнозируется, что более 30% всех автомобилей, произведенных в 2030 году, будут электрическими [5, 6]. Данное увеличение спроса нельзя рассматривать без задач сокращения энергопотребления за счет разработки и применения электротехнических изотропных сталей (ЭИС) с пониженными удельными магнитными потерями в электромашиностроении. Такой переход потребует от производителей стали новых премиальных марок, работающих при частотах ≥ 400 Гц, отличных от применяемых в двигателях с частотой 50-60 Гц.

Также в энергетическую стратегию Российской Федерации на период до 2035 года [7], с учетом начавшегося в 2014 году геополитического кризиса и введения рядом стран финансовых и технологических ограничений против России, изменение динамики мировых цен на энергоносители, ускорение научно-технологического развития и начало нового этапа существенно более жесткой глобальной конкуренции за ресурсы и рынки, внесены ряд задач для перехода к более эффективной, гибкой и устойчивой энергетике. Значимыми характеристиками таких задач являются: переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, рациональное природопользование и энергетическая эффективность, максимально возможное использование оборудования, имеющего подтверждение производства на территории Российской Федерации. Также в достижении Парижских соглашений по климату центральной проблемой развития энергетики является проблема энергосбережения, как на стадии выработки электроэнергии, так и в процессе ее использования.

По оценкам Шведско-швейцарской компании АВВ (Asea Brown Boveri), специализирующаяся в области электротехники и энергетического

машиностроения, около 70% электроэнергии, потребляемой промышленными предприятиями, используется электродвигателями, а в коммерческом строительстве они потребляют 38% всей электроэнергии. Ключевая роль в сокращении энергопотребления принадлежит высокоэнергоэффективным электродвигателям (класса IE3 с энергоэффективностью 96% или выше) и частотно-регулируемым приводам (преобразователям частоты приводов переменного тока). В связи с этим разработка и применение магнитомягких материалов с пониженными удельными магнитными потерями для магнитопроводов в электромашиностроении остается одним из основных способов энергосбережения. В настоящее время наиболее распространенными материалами для изготовления магнитопроводов электрических машин (генераторов, электродвигателей, преобразователей частоты) являются электротехнические изотропные стали (ЭИС).

Работа выполнена в соответствии с перечнем приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, раздел «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика», и перечнем критических технологий Российской Федерации, раздел «Базовые технологии силовой электротехники» [8].

Из научного издания под руководством Миндлина Б.И. известно, что уровень магнитных свойств ЭИС определяется содержанием основных легирующих элементов: Si и Al, а также количеством вредных примесей, таких как C, S, N, O, Ti, B и др [9]. Уменьшение количества вредных примесей, таких как Cr, Ni, Cu, в ПАО «НЛМК» при производстве электротехнической изотропной стали решается путем задачи в металлошихту горячебрикетированного железа с расходом до 200 кг/т стали, за что коллектив ПАО «НЛМК» получил патент на изобретение [10].

В работе основное внимание уделено элементам углероду и сере, поскольку одним из путей снижения удельных магнитных потерь и повышения служебных свойств является обеспечение глубокого рафинирования расплава от данных примесей. Ожидается, что в перспективе требования по содержанию указанных элементов существенно изменятся, потребуется более чистый металл. Еще 40–50

лет назад к содержанию углерода и серы предъявляли требования – не более 0,01 %, на что указывает авторское свидетельство за 1978 г. [11], на рубеже 20 лет – не более 0,005 % каждого, на сегодняшний день – не более 0,002 – 0,003 %, что во многих случаях не выполняется, о чем свидетельствует анализ ряда публикаций. Как пример, 45 лет назад в учебнике по металлургии стали выпущенном под руководством А.М. Бигеева [12] указывается на отрицательное влияние серы на электротехнические свойства при содержании серы более 0,01 – 0,015%. Ограничения, которые возникали при практическом производстве были связаны с технологическими и организационными проблемами, например, анализ возможности фиксации низких значений углерода и серы (отсутствие методик), которые бы позволили с достаточной достоверностью получать требуемые содержания данных элементов. Но тем не менее родоначальником процессов выплавки металла с особонизким содержанием углерода следует считать А.М. Самарина и группу исследователей под его руководством: Л.М. Новика, Н.И. Гончаренко, А.Ф. Трегубенко и других авторов [13 – 15].

Сотрудники ПАО «НЛМК» указывают на то, что особо остро стоит вопрос по обеспечению в готовой стали содержания углерода и серы на уровне не более 0,002% для обеспечения требуемых магнитных свойств [16]. При этом помимо теоретического обоснования возможности достижения указанных величин необходимо удостовериться, что используемые установки могут обеспечить требуемые режимы, обоснованные термодинамикой и кинетикой процессов глубокого рафинирования. Возникает ряд вопросов, связанных как с очищением металла от этих примесей, так и с исключением, либо по крайней мере, со снижением попадания их в металл, когда рафинирование расплава уже закончено и осуществляется этап раскисления, доводка расплава до требуемого химического состава.

Следовательно, возникает необходимость уточнения причин по достижению требуемого уровня содержания данных химических элементов и разработке эффективных мероприятий, направленных на стабильное их получение в металле на уровне менее 0,003% по углероду и серы менее 0,002%. Совершенствование

процессов производства ЭИС с целью повышения служебных свойств за счет снижения примесей весьма актуальная задача.

Использование стали, с повышенными магнитными характеристиками, позволит обеспечить техническую, технологическую и энергетическую безопасность Российской Федерации.

Цель работы заключается в теоретическом и экспериментальном обосновании режимов рафинирования металлического расплава от вредных примесей с использованием агрегатов ковшевой обработки стали: агрегата «Печь-ковш», агрегата циркуляционного вакуумирования (АЦВ) и установки доводки металлов (УДМ) до уровня по содержанию углерода менее 0,003% и серы менее 0,002% в готовой стали, и их внедрение на ПАО «НЛМК», позволяющих стабильно получать ЭИС с заданными магнитными свойствами.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

- проведен обзор научно – технической литературы и патентный поиск, посвященный вопросам глубокого рафинирования металлического расплава от углерода и серы;
- на основе литературного обзора выделены и изучены технологические факторы, влияющие на содержание углерода и серы в расплаве при обработке на переделах Конвертерного цеха № 1 (КЦ-1) ПАО «НЛМК»;
- приведено теоретическое обоснование возможности глубокого рафинирования металлического расплава от углерода и серы до требуемого уровня (менее 0,003% и 0,002% соответственно) в условиях КЦ-1 ПАО «НЛМК»;
- проведен анализ промышленных плавов и исследование по влиянию ключевых параметров и режимов агрегата циркуляционного вакуумирования и установки доводки металлов на степень рафинирования расплава от вредных примесей (С, S);
- проведена оценка наибольшего влияния на магнитные свойства конечной продукции в зависимости от содержаний С и S;
- разработаны технологические режимы обработки ЭИС, обеспечивающие получение заданного уровня содержания углерода и серы на этапах ковшевой обработки стали;

- проведено промышленное опробование предлагаемых технологических решений с их дальнейшим внедрением в производство.

Научная новизна

1. Установлена приоритетная значимость факторов, влияющих на процесс глубокого обезуглероживания металла при рафинировании в циркуляционном вакууматоре, а именно: начальной окисленности системы (металл-шлак), начальной температуры металла, интенсивности подачи транспортирующего газа. Показано, что на перечисленные факторы, на основе многомерного регрессионного анализа (МРА), приходится 65 – 75% значимости от всех факторов, обеспечивающих получение углерода в металле менее 0,002%. Установлено, что обезуглероживание металла, при содержании углерода менее 0,005%, контролируется кинетическими параметрами, а именно: увеличением поверхности раздела металл-газовая фаза, что достигается переходным режимом истечения аргона от струйного к пузырьковому за счет снижения интенсивности подачи транспортирующего газа (в рассматриваемых условиях) с 140 м³/ч до 80 м³/ч.

2. Установлен механизм десульфурации металла с использованием одношлакового режима (без смены окислительного и наведения восстановительного шлака) при производстве высококремнистой стали типа ЭИС, при этом снижение окисленности шлака и повышение его сульфидной емкости достигается за счет взаимодействия металлического расплава с высоким содержанием кремния и алюминия со шлаком. В течение всего процесса обработки металла в ковше, включая время разлива окисленность шлака снижается до содержания оксидов железа менее 0,50%, что обеспечивает снижение содержания серы в металле до значений менее 0,002%.

3. На основании регрессионного анализа данных, отражающих совместное влияние углерода и серы (при их содержании в металле менее 0,005% каждого) на изменение магнитных потерь ($P_{1,5/50}$) в конечной продукции – холоднокатаном листе, получена зависимость, позволяющая оценить приоритетную значимость указанных примесей на магнитные свойства ЭИС. Установлено, что при содержании углерода и серы в металле менее 0,005% каждого снижение серы

оказывает более значимое влияние на повышение служебных характеристик. Влияние серы на удельные магнитные потери больше в 1,75 раза, чем углерода.

Практическая значимость

В результате выполненных исследований разработаны, опробованы и внедрены в производство технологии ковшевой обработки стали, обеспечивающие гомогенизацию стали по химическому составу. Разработан и внедрен в производство способ обезуглероживания (пат. РФ № 2792901) и десульфурации расплава с работой под одним шлаком.

Плановый годовой экономический эффект от внедрения результатов диссертационной работы и реализации востребованного холоднокатаного листа с удельными магнитными потерями менее 2,5 Вт/кг составит около 1,0 млрд. рублей (10 млн. \$).

Совокупность полученных результатов и разработок является практическим вкладом в решение научной проблемы, имеющей народнохозяйственное значение.

Разработанная в диссертационной работе технология позволяет производить из конвертерной стали изотропную электротехническую сталь, имеющую высокие эксплуатационные характеристики, удовлетворяющая техническим условиям потребителей.

Реализация результатов работы

Материалы диссертации использовались при разработке технологии производства электротехнической изотропной стали 4—й группы легирования в Конвертерном цехе № 1 ПАО «НЛМК».

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-техническом конгрессе "XVI Международный конгресс сталеплавильщиков и производителей металлов" (Екатеринбург, 2021 г.), на международной выставке «Металл-Экспо – 2021» (Москва, 2021 г., лауреат международной выставки, в составе коллектива работа награждена Золотой медалью), на Международном форуме диалог металлургов: прогноз развития отрасли до 2030 года. Ценовые и технологические решения (Москва, 2022 г.), на

конференции «Импортозамещение в металлургии и металлургическом машиностроении» (Москва, 2022 г.), на XVII международном конгрессе сталеплавильщиков и производителей металла ISCON-2023 «От руды до стали» (Магнитогорск, 2023 г.).

Публикации

Материалы исследований представлены в 7 публикациях, индексируемых в международных базах Scopus и рекомендованных ВАК РФ, 5 тезисах материалов конференций и 1 патенте.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, приложений и изложена на 193 страницах машинописного текста и содержит 81 рисунок, 42 таблицы, библиографический список из 101 наименования.

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Назначение и требования, предъявляемые к электротехническим изотропным маркам стали

Современный уровень развития техники предъявляет все более жесткие требования к свойствам используемых изотропных электротехнических сталей (ЭИС) – это отмечается группой авторов статьи под руководством Вице-президента по продажам ПАО «НЛМК» [17]. Основные усилия отечественных и зарубежных ученых, занимающихся улучшением качества электротехнической стали, направлены на оптимизацию технологических режимов производства ЭИС и разработку способов получения новых марок стали с более высокими характеристиками (низкие удельные магнитные потери, высокая магнитная индукция).

Возможности улучшения магнитных свойств электротехнических сталей ограничиваются физическим пределом, определяемым природой ферромагнетика, лежащего в основе каждого вида электротехнической стали, и развитием процессов перемагничивания в нем. Степень приближения к этому пределу зависит от уровня технологии и совершенства оборудования для обработки электротехнической стали на каждой технологической операции (от выплавки до порезки отожденного холоднокатаного проката). Во всех технически развитых странах на совершенствование технологии и развитие производства электротехнических сталей выделяются значительные средства, поскольку эта группа материалов относится к наиболее дорогой и постоянно улучшаемой металлопродукции.

В технических отчетах японских производителей электротехнической стали таких как Nippon Steel и JFE отмечается наличие особых классов сталей таких, как электротехническая изотропная сталь (ЭИС) с низкими удельными магнитными потерями (high grades) менее 2,7 Вт/кг и высокопроницаемая ЭИС (high permeability) с повышенной на 0,03-0,05 Тл магнитной индукцией при том же или более низком уровне магнитных потерь [18, 19]:

– ЭИС с низкими удельными магнитными потерями

ЭИС с низкими удельными магнитными потерями в основном используются в сегменте высокоэффективного электромашиностроения (при производстве турбин, генераторов и преобразователей высокой частоты, электродвигателей для ледоколов и др.). В данных изделиях необходимым условием является энергосбережение, этим и обусловлена необходимость производства ЭИС с низким уровнем удельных магнитных потерь. Одним из путей совершенствования, как указывают авторы научного издания «Изотропная электротехническая сталь» под руководством Миндлина Б.И., снижение магнитных потерь достигают за счёт уменьшения содержания вредных примесей, таких как С, S, N, Ti до уровня не более 0,003 % каждого, повышения содержания легирующих элементов Si и Al, добавлением при выплавке стали элементов (Sn, Sb), увеличивающих кубическую компоненту в текстуре готовой ЭИС, поэтому данный класс сталей называют высоколегированным (4-я группа легирования до 3,4 % Si, до 1,2 % Al) [9]. Авторы работ описывающие особенности производства электротехнических изотропных сталей с особо низкими удельными магнитными потерями указывают, что для получения низких магнитных потерь необходимо выплавлять сталь с содержанием примесных элементов С, S, N, Ti уже на уровне менее 0,002% (каждого) [16].

– Высокопроницаемая ЭИС

В сегменте среднего электромашиностроения (при производстве генераторов ветросиловых установок, электродвигателей локомотивов, электродвигателей с регулируемой частотой вращения) в целях снижения потребления электроэнергии возрастает необходимость в уменьшении габаритов электрооборудования и повышении его эффективности в направлении повышения плотности магнитного потока. Материалы научного издания, патент на изобретение описывают, что это возможно за счет увеличения магнитной индукции и проницаемости стали, которые в свою очередь достигаются уменьшением количества примесей (С, S, N, Ti) в металле, снижением содержания легирующих элементов (Si, Al), добавлением при выплавке стали элементов (P, Sn, Sb), повышающих кубическую компоненту

(100) в текстуре готовой ЭИС (3-я группа легирования до 2,8 % Si, до 0,8 % Al) [9, 20].

Информации о совокупном влиянии химических элементов на магнитные свойства электротехнической изотропной стали в литературных данных весьма ограничено. На рис. 1. представлены линии, на основании которых можно сделать ориентировочную оценку такого влияния, принимая во внимание, что такая информация взята из разных источников отечественных и зарубежных научных работ [9, 21].

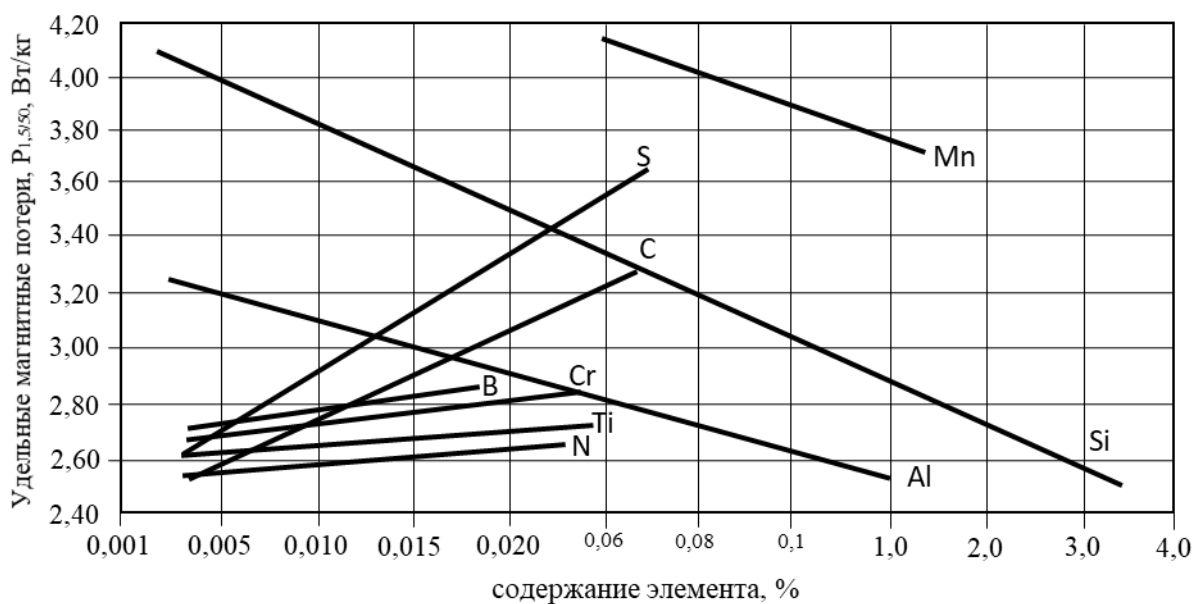


Рисунок 1 – Влияние химических элементов на уровень магнитных свойств

Приведенные на рис. 1 зависимости, в частности относящиеся к углероду, как правило относятся к концентрации не ниже 0,0025 ÷ 0,0030%. На данный момент и на перспективу это не является пределом. Стоит задача получения этих марок стали и с меньшим содержанием указанных примесей, что также относится к части настоящей работы.

С повышением содержания кремния в изотропных сталях (1,8 ÷ 3,2% Si), используемых для изготовления электрических машин средней (100 кВт) и повышенной мощности, более важно достигнуть минимальной анизотропной магнитной индукции и удельных ваттных потерь на что указывают авторы книги

по выплавке низкоуглеродистой электротехнической стали [22]. Изотропная кремнистая сталь относится к материалам с высокой положительной магнитострикцией ($\lambda_{100}=20 \cdot 10^{-6}$) и константой энергетической анизотропии ($K=35 \cdot 10^{-3}$ Дж/см³) и поэтому весьма чувствительна к опасным примесям С, О, N, которые образуют растворы внедрения.

Углерод

Авторами научного издания под руководством Миндлина Б.И. отмечается, что в лучших зарубежных марках ЭИС среднее содержание углерода в металле достигает значений 0,0015% при среднеквадратичном отклонении от 0,0003 до 0,0005% [9]. В работе команды исследователей ПАО «НЛМК» указано, что одним из необходимых условий получения высокоэффективной марки ЭИС М250-50А с удельными магнитными потерями менее 2,5 Вт/кг в толщине 0,50 мм является обеспечение содержания С менее 0,003% [17], что является одной из задачи данной работы.

Задачи получения стали с низким содержанием углерода требуют решения вопросов, связанных с рафинированием металла, подбором соответствующих материалов для легирования, шлаковых смесей, использования особых огнеупорных материалов, возможно, специализированных агрегатов с целью исключения влияния остатков металла от предыдущих плавов и других факторов. В связи с чем основное содержание настоящей работы направлено на уточнение совокупности причин, влияющих на процесс обезуглероживания металла при рафинировании в циркуляционном вакууматоре, поступление углерода в расплав из огнеупорных материалов, ферросплавов и других источников, а также на разработку эффективных мероприятий, обеспечивающих получение в готовой стали содержания углерода не более 0,003%.

Получение высококачественной стали занимало человечество многие годы, особую роль в них играют методы ковшевой обработки металла, включая вакуумирование стали. При решении вопроса в выборе необходимого оборудования определяющим является выбор той или иной технологии обработки металла. В Советском Союзе первые разработки технологии промышленного

вакуумирования относятся к 1940 году. С 1950 года началось широкое использование различных методов вакуумирования стали. Промышленное ковшевое вакуумирование впервые было использовано в 1952 году на Енакиевском металлургическом заводе в Донбассе.

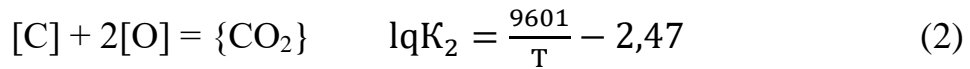
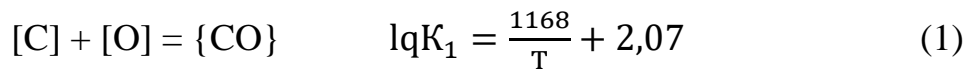
На сегодняшний день для удаления углерода, азота, серы и кислорода, существуют несколько технологий, которые прошли испытания и показали различные результаты. Основные способы достижения необходимого количества примесей:

- вакуумирование стали в ковше, с обязательной продувкой инертным газом. Данная технология отличается своей массовостью применения, за счет простого оборудования и малых теплопотерь.

- вакуумирование стали в струе. Этот метод приобрел значительные усовершенствования: изначально вакуумирование происходило при переливе металла из ковша в ковш, что требовало занимать дополнительный ковш и увеличивало теплопотери.

- порционное вакуумирование. Выполняется на специальной вакуумной камере, которая позволяет значительно очистить металл от примесей, удалить водород, азот и кислород, а также при использовании продувки аргоном сильно снижает концентрацию углерода.

- циркуляционное вакуумирование. Эта технология позволяет достигать отличных результатов по всем показателям очистки металла. Специальная вытянутая вакуумная камера, во всасывающие желоба которой подается аргон, при нагревании поднимающийся вверх, утягивает за собой капли стали, чем увеличивает поверхность контакта металл-газ. В конструкции агрегата предусмотрена кислородная фурма, которая позволяет подогреть металл во время обработки и дополнительно обогащать расплав кислородом для более глубокого обезуглероживания. В основе значительного уменьшения содержания углерода (менее 0,003%) в стали лежит окисление металла кислородом (1 – 2).



Данный способ позволяет снижать концентрации примесей до необычайно низких пределов, что выводит эту технологию на лидирующие позиции.

Для получения высококачественной динамной стали, большинство представленных методов не могут конкурировать с циркуляционным вакуумированием, которое позволяет не только произвести глубокое обезуглероживание, но и дополнительно удалить примеси: кислород, азот, серу и т. д.

Так 30 – 40 лет назад, например, к содержанию углерода предъявляли требования не более 0,01%, позднее не более 0,005%. На данный момент требование к содержанию углерода составляет не более 0,003%, что обусловлено необходимостью обеспечения высоких качественных характеристик. Исходя из тенденции развития промышленности и импортозамещения в течение предстоящих 10 лет, потребуется уровень содержания углерода не превышающее значения 0,001%.

Одним из условий обеспечения хода реакции (1) и окисления углерода требуется выполнение условий по обеспечению доставки кислорода к месту реакции, развитую поверхность раздела для образования пузырьков CO с удалением продуктов реакции, что достаточно подробно описано в научных работах ученых-металлургов [23 – 25]. Так, например, в авторском свидетельстве описывается использование порошкообразной смеси для обезуглероживания жидкого металла состоящего из железной руды (80 ÷ 90 вес. %) и плавикового шпата (10 ÷ 20 вес. %). Механизм удаления углерода заключается в способе внесения в расплавленный металл раздробленных частичек высоко реакционноспособного железистого шлака, который является не только источником кислорода, но и одновременно готовой поверхностью раздела

образования пузырьков СО. В совокупности с подачей инертного газа в сталеразливочный ковш содержание углерода возможно получить менее 0,010% [26].

В работе авторов под руководством М. Шлаутман описаны результаты достижения содержания углерода на уровне $0,003 \div 0,005\%$, за счет разработанной динамической модели, которая основана на энергетическом и материальном балансе с использованием состояний термодинамического равновесия и уравнений химической кинетики, используемой на агрегате VOD при производстве коррозионностойкого, динамного, инструментального и другого высоколегированного сортамента. Данная модель может использоваться для отслеживания изменений состояния текущей плавки в режиме реального времени на основе входных параметров: расхода технологического газа через донное устройство сталеразливочного ковша, добавки сыпучих материалов, состава отходящего газа (в основном СО и СО₂), температуры расплава, начального содержания углерода и серы, окисленности металла, расхода газообразного кислорода и т. д., что дает полезную информацию для управления процессом. Необходимо отметить, что для интенсификации процесса обезуглероживания авторами используется режим вдувания измельченной железосодержащей окалины в момент понижения концентрации продуктов реакции окисления углерода. Общее время обработки металла под вакуумом составляет, в среднем, 135 мин. Содержание углерода снижается с 0,8 % до $0,003 \div 0,005\%$ [27].

При разработке технологии производства стали с использованием вакуумирования применяют расчетно-теоретические и экспериментальные методы. При этом рассматривают основные элементы процесса по отдельности. Оценивают возможности реакции взаимодействия углерода и кислорода, например, в зависимости от давления в камере агрегата, температуры. В результате получают приближенные решения без учета взаимосвязи элементов и динамики процесса. В материалах конференции «Современные наукоемкие технологии» за 2005 год в одной из работ авторы предлагают использовать системный подход с выделением основных процессов и подпроцессов используя математические

модели, которые позволят описать процессы тепломассообмена, взаимодействия углерода с кислородом металла и шлака, удаления газов, формирования количества, состава и давления газовой смеси в камере. Описание закономерностей вышеуказанных процессов позволят разработать рекомендации по совершенствованию технологии обезуглероживания [28].

Применение вакуумирования с подачей газообразного кислорода для обезуглероживания и обеспечения низких (менее 0,03%) концентраций углерода описаны более 40 лет назад, например, результаты авторского свидетельства тому подтверждение, где металл продувают кислородом под вакуумом при остаточном давлении в камере $2 \div 5$ мм рт. ст. ($2,6 \div 6,7$ mbar) [29].

В работе Синельникова В.А. и Иванова Б.С. приведены результаты математических моделей, в основу которых положены следующие предпосылки:

1. Окислительные процессы в ванне лимитируются диффузионными процессами.

2. До определенной концентрации углерода реакция обезуглероживания лимитируется диффузией кислорода, ниже этой концентрации – диффузией углерода [22]. В работе группы авторов под руководством Рыжонкова Д.И. отмечено понятие «критическая концентрация» по данному состоянию, где имеется смена скоростей потока окислителя и окисляющегося элемента [30].

Разработанные модели позволили спрогнозировать ход процессов в зависимости от заданных начальных условий и изучать содержания углерода и кислорода в расплаве. Полученные результаты показывают, что наиболее значительное влияние на ход процесса вакуумно-окислительного обезуглероживания и его конечные результаты оказывают начальное и критическое содержание углерода, интенсивность продувки кислородом. В меньшей степени влияют количество шлака и его окисленность. Снижение уровня критического и конечного содержания углерода соответственно с 0,03 до 0,005% и с 0,005 до 0,001% повышает время рафинирования расплава с 18 до 23 мин.

Молодые ученые ПАО «НЛМК» отмечают влияние количества пузырьков на ход процессов обезуглероживания практически на всём протяжении всей

обработки на АЦВ. Основными факторами, определяющими суммарную площадь всплывающих пузырьков, являются: начальные концентрации [С] и [О], расход транспортирующего газа, размер первичных пузырьков газа, глубина подвода лифтирующего газа [31].

Изучением глубины обезуглероживания продолжают заниматься японские ученые, которые исследовали влияние количества форсунок подачи транспортирующего газа на установке циркуляционного вакуумирования на глубину понижения углерода. Отмечено, что увеличение количества форсунок благоприятно сказывается на процессе глубокой декарбонизации [32].

Оптимизировать в циркуляционном вакууматоре процесс газонасыщения расплава возможно применением всасывающего и сливного патрубка в виде усеченных конусов предложенное командой авторов, способ, который защищен патентом [33]. Диаметр верхнего основания составляет 0,7 – 0,8 диаметра нижнего основания, причем всасывающий патрубок соединен с днищем вакуумкамеры верхним основанием конуса, а сливной патрубок соединен с днищем вакуумкамеры нижним основанием конуса.

Повышение производительности установки будет происходить вследствие того, что за счет меньшей площади верхнего основания по отношению к площади нижнего основания всасывающего патрубка будет возрастать газонасыщенность и снижение плотности жидкой стали в верхней части всасывающего патрубка, что увеличит скорость поступления металла в вакуумкамеру, обеспечит более интенсивное кипение металла, его обезуглероживание и дегазацию за более короткий промежуток времени.

Подача совместно с аргоном окислителя, которым является углекислый газ, отмеченное в авторском свидетельстве по обезуглероживанию нержавеющей марок сталей, способствует ускорению и смещению процесса обезуглероживания в объем металла – в нижние горизонты металла, что усиливает циркуляцию ванны и сокращает продолжительность обработки металла в целом. Реакция окисления углерода углекислым газом носит эндотермический характер, что позволяет регулировать температуру металла в процессе вакуумного обезуглероживания [29].

В работе команды японских исследователей из фирмы «НЭШНЛ СТИЛ» приведены результаты исследований изменения скорости обезуглероживания от времени циркуляции металла в вакуумкамере и исходного содержания углерода. Установлено, что при относительно высоком начальном содержании углерода (более 0,06%) скорость его окисления выше в случае подачи кислорода в вакуумную камеру (рис. 2) [34].

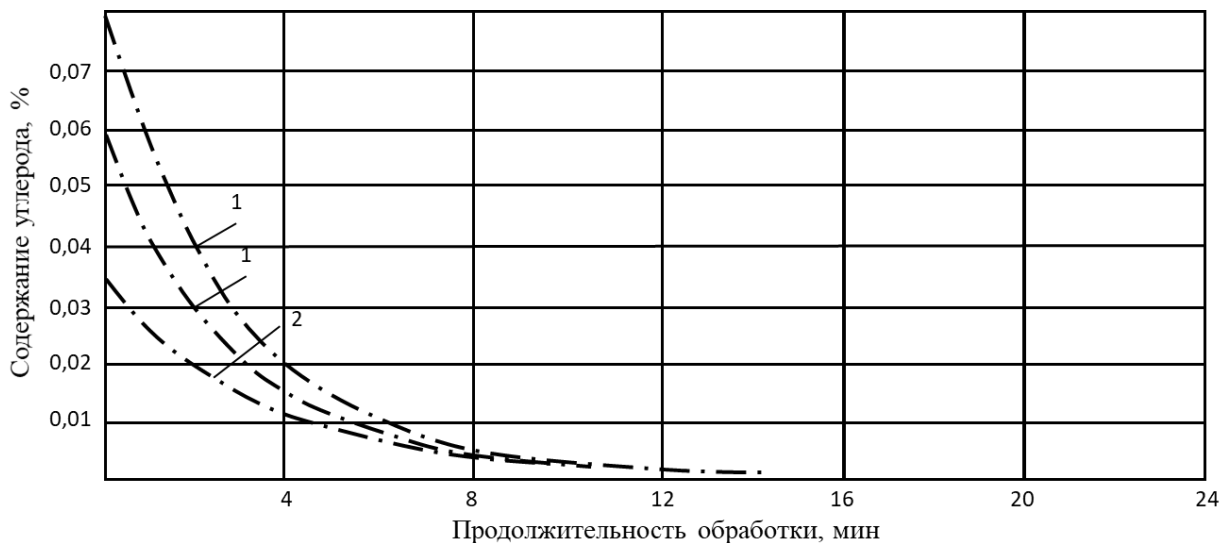


Рисунок 2 – Изменение содержания углерода в стали в процессе обезуглероживания: 1 – с продувкой кислородом, 2- без продувки кислородом (1 и 2 – экспериментальные данные)

Однако, начиная примерно с 0,02% углерода, и особенно с 0,01% углерода, скорость его окисления по двум вариантам (1 – с продувкой кислородом, 2- без продувки кислородом) практически не отличаются. Это свидетельствует о том, что процесс лимитируется внутренним массопереносом. При этом необходимость в дополнительном газообразном кислороде отсутствует, если содержание углерода в полупродукте находится на уровне не более 0,040 ÷ 0,035%.

Дополнительно, низкое начальное содержание углерода позволит сократить продолжительность вакуумирования и сохранить запас времени на проведение более полного обезуглероживания на АЦВ.

С целью сокращения времени обезуглероживания в одном из научных журналов предлагается рассматривать использование вакуумного ресивера, который позволяет сократить время получения требуемых параметров по разрежению до выхода в режим основных вакуумных насосов установок вакуумирования [35].

В диссертации кандидата технических наук Фоменко В.А. уточнены требования к металлу перед выпуском из конвертера и перед вакуумной обработкой в ковшевом вакууматоре – содержание углерода перед выпуском и вакуумированием целесообразно иметь не более 0,065 % и 0,040 % соответственно, это обеспечит активность кислорода в металле перед вакуумированием не менее $500 \div 550$ ppm, а продолжительность вакуумирования не превысит 35 минут. При начальном содержании углерода более 0,040% процесс затягивается [36].

Согласно технического отчета японских металлургов на Kawasaki Steel, г. Тиба начальный уровень содержания углерода (0,030%) возможно получить в конвертере с дутьем снизу. На заводе весь газообразный кислород для рафинирования вдували снизу, что обеспечивало интенсивное перемешивание расплавленной стали и обезуглероживание до достаточно низких значений при одновременном снижении потерь стальной ванны на окисление по сравнению с обычным конвертером с верхней продувкой [37].

Необходимым условием протекания интенсивного и более глубокого обезуглероживания при вакуумировании является наличие достаточного количества кислорода, что также отмечают специалисты ПАО «НЛМК» [16].

Синельников В.А. и Иванов Б.С. указывают о неэффективности вакуумирования раскисленной электротехнической стали в ковше, указывая на невозможность снижения концентрации углерода. Данные выводы также указывают на важность присутствия кислорода в расплаве перед началом обезуглероживания [22].

Роль шлака, как источника кислорода, находит подтверждение в работе китайских ученых. Эффективное обезуглероживание жидкой стали зависит от двух частей источника кислорода: внутреннего источника кислорода, находящегося в

металле, и внешнего источника, которым является FeO шлага [38].

Результаты описанных ниже исследований подтверждают, что высокая окисленность шлага может повысить скорость обезуглероживания, особенно на стадии быстрого обезуглероживания в течение первых 4 минут вакуумного процесса.

Авторы патента Новик Л.М., Самарин А.М., Лукутин А.И. выделяют, что для активного включения кислорода шлага на стадии глубокого обезуглероживания необходимо осуществлять кратковременную продувку металла аргоном [39].

В диссертации ученого ПАО «НЛМК» Себякина С.В. предложена технология стабилизации условий обезуглероживания расплава за счет применения твердого окислителя (железорудных окатышей), позволяющая гарантированно получать остаточную концентрацию растворенного углерода в конце периода обезуглероживания менее 0,0015% на всем объеме обрабатываемых плавов [40]. Ввод источника кислорода с целью получения низкоуглеродистых сталей также описан в патенте по получению низкоуглеродистых сталей [41], где источником кислорода выступает оксидный материал, чаще всего Fe_2O_3 в количестве 10 – 100 кг на 1 т расплава.

В диссертации другого ученого Сидоренко Д.М. исследуется интенсификация процесса обезуглероживания за счет увеличения интенсивности продувки и оптимизации расположения продувочных устройств относительно поверхности расплава на агрегате вакуум-кислородного рафинирования (ВКР). Показано, что увеличение интенсивности продувки оказывает незначительное влияние на длительность перемешивания расплава, а стало быть усреднение последнего по химическому составу. Уменьшение расстояния между фурмой и поверхностью расплава способствует уменьшению длительности перемешивания на 30 – 50% [42].

Дополнительным фактором, оказывающим влияние на скорость обезуглероживания, является внутренний диаметр патрубков АЦВ. В работах японских ученых представлены результаты лабораторных исследований о влиянии внутреннего диаметра патрубков. Увеличение диаметров патрубков и расхода газа

аргона с 450 до 600 мм и с 1000 ÷ 1500 н л/мин до 2000 ÷ 2500 н л/мин соответственно позволяет получить содержание углерода в расплаве 0,0010 – 0,0033% в течение 20 минут против 0,002% в течение 30 мин. [37].

В материалах других японских исследователей описан режим, при котором трубки подачи транспортирующего газа циркуляционного вакууматора выполнены в форме овала, что способствовало увеличению скорости циркуляции металла, и как следствие увеличению площади поверхности и увеличению начальной скорости обезуглероживания [43].

Авторами ученых ИМЕТ РАН показано, что впрыск водородно–аргоновой газовой смеси в расплав является эффективным методом повышения степени и скорости обезуглероживания. Экспериментальные исследования обезуглероживания при впрыске такой смеси на лабораторной установке позволили достичь концентрации углерода 0,001% [44].

Введение в металлический расплав водорода для стимулирования процесса глубокого обезуглероживания обосновано при выплавке стали типа IF, что отмечено авторами под руководством Стомахина А.Я., при этом помимо собственного анализа этого процесса, авторы работы ссылаются и на японских исследователей этого технологического приема [45].

Интересное направление по интенсификации процесса обезуглероживания наблюдается в Kawasaki Steel, где предложен вариант увеличения скорости обезуглероживания путем подачи газообразного водорода в металл через донную пробку и погружаемую фурму сталеразливочного ковша (рис. 3) [37].

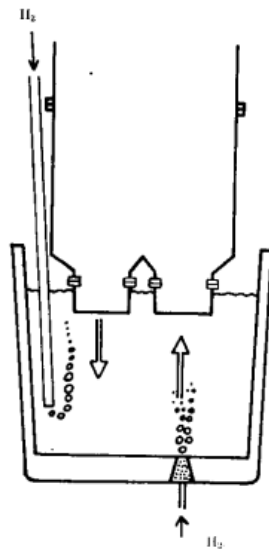


Рисунок 3 – Экспериментальный способ введения водорода.

В ходе эксперимента по подаче водорода подтверждено, что его вдувание оказывает значительный эффект на процесс обезуглероживания (содержание углерода 0,0020 % и ниже получено при обезуглероживании в течение 10 мин). Однако, поскольку при подаче водорода выявлены проблемы, связанные с повреждением пористых кирпичей днища сталеразливочного ковша и износом погружной фурмы, этот способ не был применен в промышленных условиях.

Введение водорода может быть осуществлено и за счет водяного пара. Данный способ описан в учебнике для вузов по специальности «Металлургия черных металлов» под руководством Явойского В.И. [46], позднее в работе доктора технических наук Семина А.Е. (МИСиС), проведенной совместно с ЦНИИ Чермет и НПО «Тулачермет» в конвертере вместимостью 10 т [47].

Компания Kawasaki Steel разработала метод впрыска газообразного водорода в циркуляционный вакууматор для ускорения реакции обезуглероживания и получения сверхнизкоуглеродистой стали (менее 0,0020%). Газообразный водород вдувается в металл в объеме до 4 м³/мин. Часть газообразного водорода растворяется в расплавленной стали для повышения концентрации водорода в расплавленной стали примерно до 0,0003%, что способствует образованию пузырьков газа в расплавленной стали в вакууматоре и увеличивает площадь раздела между газом и металлом. Содержание углерода 0,0007% может быть

получено за 25 минут обезуглероживающей обработки [48].

Авторы патента на изобретения способа производства низкоуглеродистой стали рекомендуют нагревать металл перед вакуумной обработкой до $1630 \div 1640^{\circ}\text{C}$. Это позволяет исключить необходимость проведения дополнительного нагрева или охлаждения металла после вакуумирования. Применительно к нашему случаю снизить прирост углерода в металле из электродов в случае нагрева на агрегате «печь-ковш», поступления последнего из огнеупорной футеровки сталеразливочного ковша при продувке аргоном и/или охлаждении слябом, содержащим углерод [49].

В Kawasaki Steel обращают внимание на предельные значения по температуре выпуска металла из конвертера, которое должно составлять не более 1680°C , в противном случае повышение температуры приводит к проблемам с точки зрения эффективности и стоимости производства. Для снижения потерь температуры выпускаемого металла в ковш, перед обработкой на АЦВ, предложено добавлять алюминий в количестве 0,4 кг/т. Это снижает падение температуры, примерно, на 10°C , не влияя на процесс обезуглероживания в дальнейшем [37].

Результаты исследований кандидата технических наук Фоменко В.А. показали, что следует учитывать прирост углерода из используемых ферросплавов, который может составлять $0,0003 \div 0,0004$ % (абс.). На таком же уровне находится прирост концентрации углерода за счет углерода футеровки ковша. Для ограничения прироста содержания углерода из ферросплавов необходимо использовать легирующие материалы с содержанием углерода менее 0,01 % [36].

При использовании ШОС с содержанием углерода не более 0,3 и 2,0 % для промежуточного ковша и кристаллизатора соответственно прирост содержания углерода в среднем составит $\sim 0,001$ %, из них 0,0007 % – в кристаллизаторе, остальное – в промежуточном ковше.

Как известно, процесс обезуглероживания лимитируется внутренним массопереносом углерода. В связи с чем при глубоком обезуглероживании стали требуется дополнительный анализ процесса удаления углерода при обработке на

циркуляционном вакууматоре, особенно когда содержание углерода, применительно к ПАО «НЛМК», менее $0,010 \div 0,005\%$. Оценить возможность получения более развитой реакционной поверхности, увеличить время на процесс обезуглероживания в вакуумной камере, например, за счет снижения скорости циркуляции металла. Это позволит расширить и уточнить задачи работы.

На основании литературного обзора установлено, что на содержание углерода оказывают влияние следующие технологические факторы: окисленность и температура металла, давление в вакуумкамере, начальная концентрация углерода, расход транспортирующего газа, размер первичных пузырьков газа, глубина подвода лифтирующего газа, впрыск водородно–аргоновой газовой смеси в расплав, конструктивные особенности АЦВ, наличие достаточного количества кислорода, чистота используемых материалов (ферросплавов, футеровки сталеразливочного ковша, футеровки вакуумкамеры и др.).

Многие ученые решают вопрос обеспечения низкого содержания углерода в расплаве, часть из которых делают упор на термодинамические аспекты, другие на остаточное давление в вакуумной камере, третьи на конструкцию вакууматора и т. д. Однако, полученные результаты обеспечивали стабильное получение углерода от 0,01 до 0,005%. Вопросами обеспечения более низких значений по углероду в стали занимаются ПАО «НЛМК», ПАО «ММК», ПАО «Северсталь», АО «ВМЗ», ОЭМК им. А.А. Угарова и др. поэтому данная работа позволит решить большую часть поставленных задач перед исследователями в части обеспечения содержания углерода в стали на уровне не более 0,003%.

Сера

Вопросам, связанным с десульфурацией стали, уделялось и уделяется особое внимание, так как роль серы в получении требуемых свойств изделий весьма значима. Как правило, рассматриваются технологические приемы, обеспечивающие процесс десульфурации за счет обработки металла соответствующими шлаками, использование, так называемых, металлических десульфураторов; возможен перевод серы, либо определенных соединений серы в газовую фазу, на что указывает большинство ученых [50 – 65]. Последний прием

рассматривают при рафинировании расплава в глубоком вакууме. При этом имеется теоретическое подтверждение такой возможности, однако эффективность промышленного использования вакуума весьма низка.

Широко известны труды акад. А.М. Самарина в области исследования физико-химических основ десульфурации стали, эффективно используемые в промышленности [66].

Известно, что десульфурация стали, чаще всего, проводится по трем основным схемам: за счет обработки металла различными высокоосновными шлаковыми смесями, за счет использования так называемых металлических десульфураторов и за счет перевода серы в газовую фазу.

Реакцию десульфурации за счет шлаковой обработки в ионной форме можно описать реакцией, отмеченные в учебнике и известии высших учебных заведений под авторствами Линчевского Б.В. и команды под руководством Чичкарева Е.А. соответственно [67, 68]:



Вариант десульфурации металлическими десульфураторами может быть представлен, например, реакцией (4).



Наряду с чистым кальцием используются материалы: силикокальций, карбид кальция и другие. Выбор этих материалов обусловлен в том числе химическим составом выплавляемой стали, например, уровнем содержания углерода. Вместо кальция, в последнее время, ведутся работы и уже достаточно широко используются редкоземельные металлы, одно из преимуществ которых заключается в более низких значениях упругости пара этих элементов по сравнению с кальцием приводящего к бурному пироэффекту (бурной реакции с выбросом шлакометаллической фазы). Третий вариант – это перевод серы в

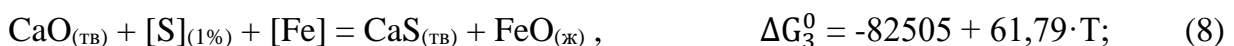
газовую фазу. Этот процесс может быть описан реакциями (5) – (7) и другими, но их вклад весьма незначителен в рассматриваемых условиях.

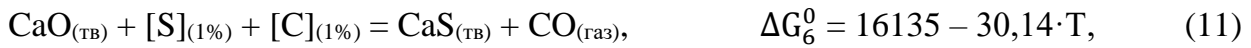
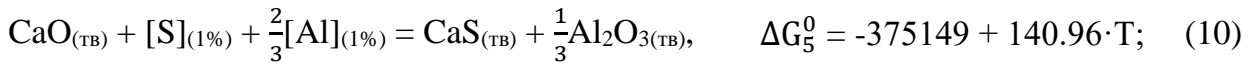
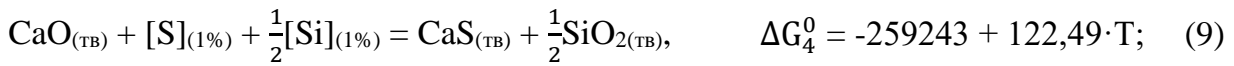


Следует обратить особое внимание на то, что алюминий и кремний повышают коэффициент активности серы, что стимулирует процесс десульфурации по всем трем схемам. Это весьма важно для электротехнических марок стали.

Как известно, первые две схемы дополняют друг друга при глубокой десульфурации металла, третья на данный момент используется ограниченно, но эта схема также может быть весьма перспективной для конкретных марок стали и сплавов.

Алюминий с кремнием, содержащиеся в электротехнических марках стали, повышают активность серы в металле, увеличивая способность ее перехода в нерастворимые соединения, так как их параметры взаимодействия первого порядка имеют положительные значения: $e_S^{Al} = 0,035$, $e_S^{Si} = 0,063$. Обращаясь к вопросу глубокой десульфурации металлического расплава, следует рассматривать удаление серы шлаковыми смесями и прямым связыванием серы с элементами, имеющими высокое сродство с серой. Удаление серы из металла в шлак происходит по реакциям (8) – (11) отмеченные в литературном источнике по описанию температурной зависимости десульфурации металла в сталеплавильных агрегатах [69]:





где ΔG^0 – энергия Гиббса, изменение которой позволяет судить о возможности осуществления процесса протекания химической реакции, Дж ($\Delta G^0 < 0$ – реакция протекает самопроизвольно, $\Delta G^0 > 0$ – возможность самопроизвольного протекания реакции отсутствует, $\Delta G^0 = 0$ – система находится в состоянии химического равновесия);

T – температура расплава, К.

Как видно из уравнений (8) – (10), энергия Гиббса понижается при уменьшении температуры расплава. Таким образом, можно утверждать, что снижение температуры металла в процессе обработки и задачи материалов ближе к концу обработки на УДМ положительно сказывается на процессе десульфурации.

В общую схему процесса десульфурации включена и обработка металла металлическим десульфуратором – кальцийсодержащим материалом.

Взаимодействие серы со шлаком весьма эффективный способ, обеспечивающий снижение серы до десятков ppm при обработке специальным шлаками. Однако часто кинетические параметры не позволяют достичь термодинамически обусловленной глубины десульфурации. Ниже это будет дополнительно пояснено. Как правило – это шлаки с основным компонентом (CaO) - до 50 ÷ 60%; (SiO₂) – 10 ÷ 20%; (Al₂O₃) – 5 ÷ 10% и главное оксида железа менее 0,5% (в состав твердых шлаковых смесей оксиды железа специально не вводятся).

Значения коэффициента распределения серы между шлаком и металлом достигаются, при ковшевой обработке (S)/[S] = 100 ÷ 200 и даже несколько выше.

Взаимодействие серы с сульфидообразующими элементами более эффективно. В качестве металлических десульфураторов чаще всего используют кальций, магний, далее церий, лантан и другие элементы. Работы с использованием

кальция весьма широко известны. Но применение кальция требует специальных приемов если вопрос стоит об обеспечении глубокой десульфурации металла (менее 50 - 30 - 20 ppm серы). Это объясняется высоким сродством кальция к кислороду, высокой упругостью его пара, низкой растворимостью в металле. Эффективность вышеназванных элементов по отношению к десульфурации можно оценить, воспользовавшись значениями стандартной энергии Гиббса (ΔG^0), кДж/моль (таблица 1).

Таблица 1 – Стандартная энергия Гиббса образования соединений

Сульфид	MgS	CaS	CeS	La ₂ S ₃
$-\Delta G_{298}^{\circ}$, кДж/моль	389	513	533	455
$-\Delta G_{1873}^{\circ}$, кДж/моль	184	340	401	н. св.

Наиболее сильный десульфуратор – это церий, но он является дорогим редкоземельным элементом. Весьма недалек от церия и кальций, который на данный момент получил наибольшее распространение из-за своей дешевизны. Но сложности с кальцием, в основном, обусловлены упругостью его пара, который выражается в виде бурного «пироэффекта» при подаче в металл с выбросом шлакометаллической составляющей. Упругость пара редкоземельных металлов несколько ниже, поэтому внимание к вопросам, связанным с глубокой десульфурацией, за счет применения этих элементов, возрастает.

В работе рассматривается процесс глубокой десульфурации с применением кальция. Соответственно будет оценена термодинамически обоснованная степень десульфурации расплава данным элементом. Как известно, процесс десульфурации протекает более эффективно при одновременной обработке металла металлическими десульфураторами и участием шлака, способного исключить, или по крайней мере значимо снизить, эффект ресульфурации. Это может быть связано с ограниченными способностями шлака удерживать сульфиды кальция, поступающие в него из металла. Необходимо поддерживать десульфурующую способность шлака за счет снижения его окисленности. Это весьма важно особенно

при глубокой десульфурации, когда требуется обеспечить содержание серы 0,003% и менее. Все это требует дополнительных исследований, в частности применительно к расплавам с высоким содержанием кремния и алюминия.

В работе [22] показано, что удаление более 50% S от исходного содержания в металле во время продувки в конвертере или выплавки одношлаковым процессом в электропечи является проблематичным. Для этого процесс десульфурации стали из сталеплавильных агрегатов переносится в ковш с обновлением шлака за счет присадки новой порции шлакообразующих.

В литературном источнике по электрометаллургии стали и ферросплавов отмечено, что процесс десульфурации происходит в основном на поверхности раздела шлака с металлом. Однако поведение серы в металле в объеме имеет также большое значение. Чем выше активность серы в металле, тем лучшие условия создаются для протекания десульфурации. На рис. 4 показано влияние компонентов металла на активность серы в железе f_S [70].

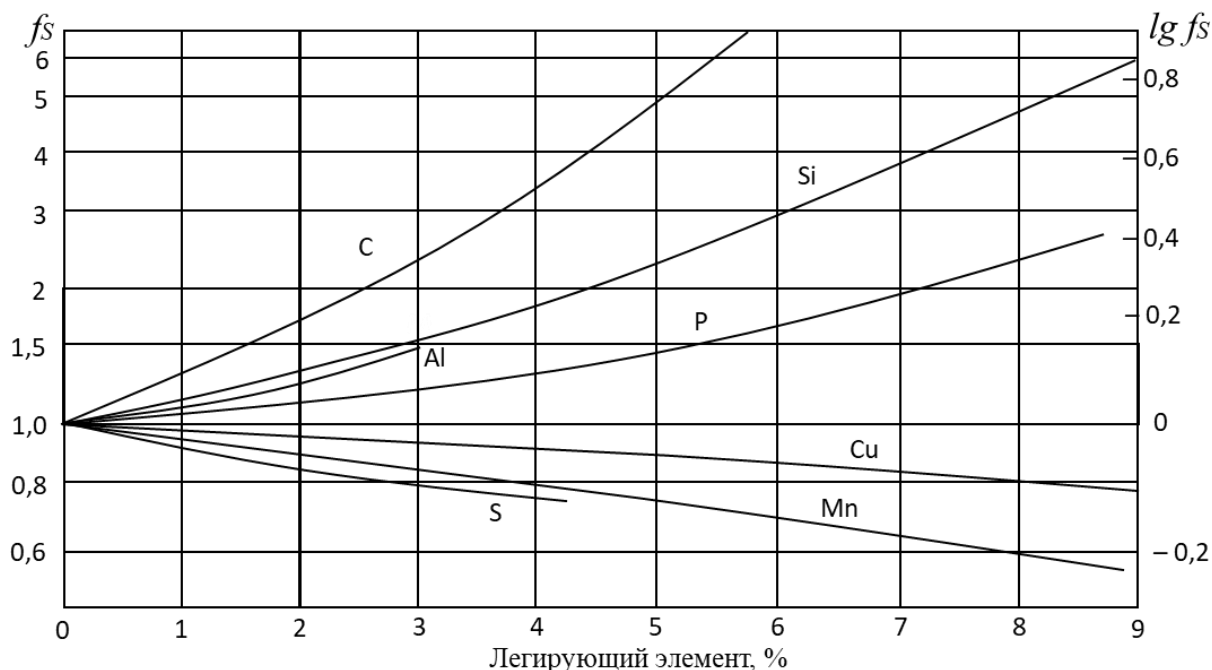


Рисунок 4 – Влияние компонентов металла на активность серы в железе

При высоких содержаниях углерода, кремния обессеривание металла протекает с большей полнотой. Поверхностно активные элементы,

адсорбирующиеся на поверхности расплава, затормаживают процесс удаления серы; особенно неблагоприятную роль играет кислород. Увеличение скорости десульфурации наступает лишь при содержании кислорода в металле менее 0,02%. Повышению степени удаления серы способствуют элементы, образующие сульфиды более прочные, чем сульфид железа. Таковыми в условиях сталеплавильного производства являются редкоземельные металлы магний, кальций.

Возможности десульфурации под вакуумом достаточно подробно описаны в работе под руководством Шлаутмана М., где ввод раскислителей и восстановителей, примерно, на 105 минуте вакуумной обработки приводит к снижению активности кислорода в металле, и начинается десульфурация. Снижение содержания серы снижается с 0,013 до 0,002 ÷ 0,003% [27].

Температура и окисленность металла при которых происходит удаление 40 ÷ 50% серы с помощью десульфурующей смеси содержащей известь, железную руду и плавиковый шпат отмечены в авторском свидетельстве. Требуется поддерживать температуру металла на уровне 1500 ÷ 1550°C, окисленность расплава при этом должна составлять 0,010 ÷ 0,022 вес. %. После чего происходит скачивание шлака, раскисление и наведение нового шлака восстановительного периода [71].

В работах ряда ученых можно найти данные по снижению удельных магнитных потерь ($P_{1,5/150}$, Вт/кг). Например, при снижении содержания серы в металле с 50 ppm до 20 ppm удельные магнитные потери снижаются на, примерно, 4% и достигают значений менее 2,5 Вт/кг в толщине 0,55 мм [72 – 75].

Оптимальное соотношение совместного влияния оксидов кальция и железа в шлаке (CaO)/(FeO) на процесс десульфурации, которое должно составлять 2,5 ÷ 3,5 для поддержания обессеривающей способности шлака определено в работе Синельникова В.А. [22].

Существует способ оптимизации процесса десульфурации путем добавления в порошковую проволоку, состоящего из 90 – 99% наполнителя из силикокальция 1- 10% магния. Эффект десульфурации увеличивается более чем на 10% [76].

На основе литературного обзора можно сделать вывод, что способы проведения десульфурации изучены довольно хорошо. Одними из потенциальных способов проведения десульфурации расплава применительно к ПАО «НЛМК» являются: скачивание шлака со сталеразливочного ковша, использование специальных материалов для связывания серы в устойчивые соединения.

1.2. Технологические схемы производства электротехнических изотропных марок стали в условиях ПАО «НЛМК»

В процессе производства электротехнической изотропной стали в Конвертерном цехе № 1 задействуется следующее основное оборудование (рис. 5).

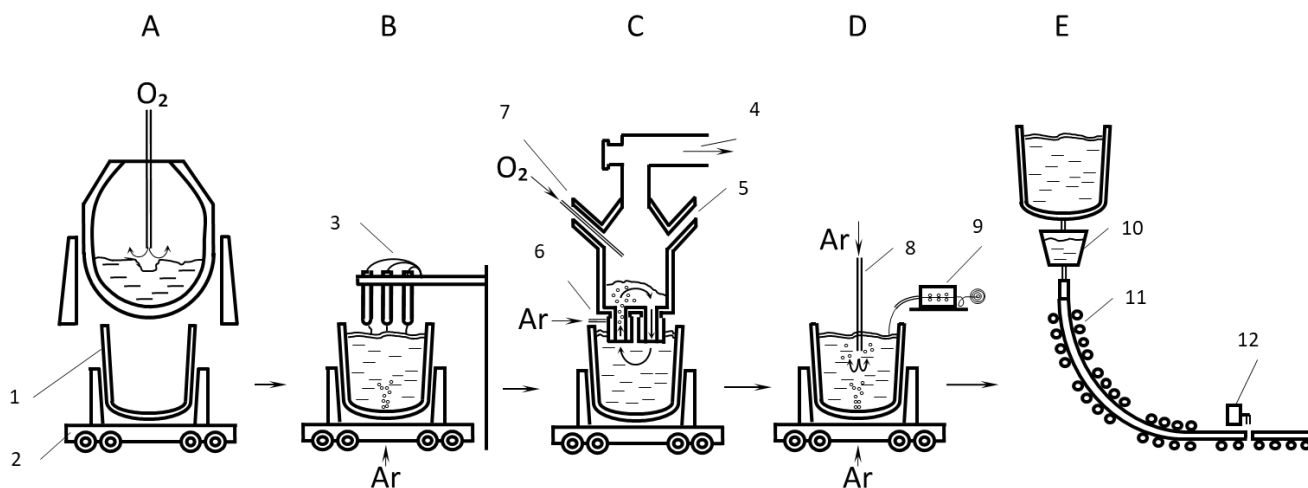


Рисунок 5 – Используемое основное оборудование при выплавке ЭИС в КЦ-1 ПАО «НЛМК»: А – Конвертер; В – УПК (установка печь-ковш); С – АЦВ (агрегат циркуляционного вакуумирования); D – УДМ (установка доводки металла); Е – УНРС (установка непрерывной разливки стали);

1 – сталеразливочный ковш; 2 – сталевоз; 3 – короткая сеть; 4 – газоотводящий тракт; 5 – шлюзовая камера подачи раскислителей, легирующих; 6 – подача лифт-газа во всасывающий патрубок; 7 – кислородная фурма; 8 – продувочная фурма; 9 – трайб-аппарат; 10 – промежуточный ковш; 11 – зона вторичного охлаждения; 12 – машина газовой резки

Действующая технология производства ЭИС, с низким содержанием углерода, подразумевает оптимальный маршрут производства «Конвертер-АЦВ-УДМ-УНРС» и альтернативный «Конвертер-УПК-АЦВ-УДМ-УНРС» [77].

Производство электротехнической изотропной стали с вакуумной обработкой подразумевает следующие технологические операции: обработка чугуна на установке десульфурации чугуна (УДЧ), выплавка в кислородном

конвертере вместимостью 150 т, выпуск нераскисленного металла из конвертера в сталеразливочный ковш, ковшевая обработка на установке доводки металла (УДМ), либо на установке «Печь-ковш» (УПК), обезуглероживание расплава и легирование на агрегате циркуляционного вакуумирования (АЦВ), доводка металла по химическому составу на УДМ и разливка на УНРС. На рис. 6 представлена технологическая схема выплавки и ковшевой обработки ЭИС 4-й группы легирования в КЦ-1 ПАО «НЛМК».

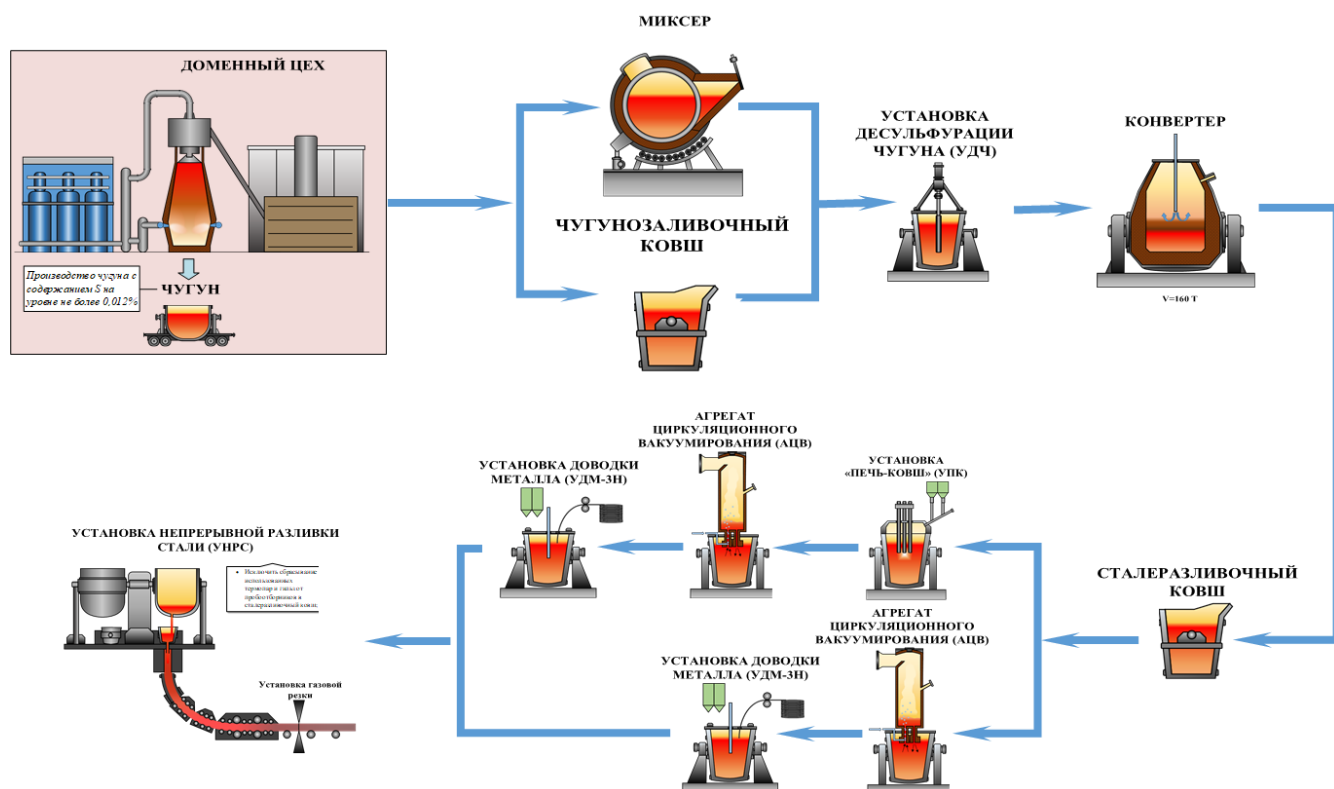


Рисунок 6 – Технологическая схема выплавки и ковшевой обработки ЭИС 4-й группы легирования в КЦ-1 ПАО «НЛМК»

Установка доводки чугуна

Технологические параметры чугуна под выплавку ЭИС 4-й группы легирования в КЦ-1 по НД представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Массовые доли элементов в поступающем чугуна

№ Доменного цеха	№ Доменной печи	Массовая доля элементов, %								
		Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Ti	V	Cu
			не более							
1	3, 4	0,30–0,60	0,035	0,120	0,50	0,020	0,015	0,064	0,064	0,01

На УДЧ обеспечивают содержания серы в чугуна на уровне не более 0,002%.

Конвертер.

Действующая технология выплавки металла в конвертере предполагает использование чугуна с содержанием серы не более 0,002%, использование лома I сорта, отличающегося более чистым составом по цветным примесям (обрезь слябов и стальной скрап конвертерных цехов, в том числе, из проковшей, металлические отходы прокатных цехов (обрезь кромки, забракованные рулоны, недокат) стальные листовые отходы с автозаводов, рельсы, лом железнодорожных вагонов и детали верхнего строения путей (ЖДЛ-1, 2), пакеты из чистых легковесных стальных отходов (8А, 12А)).

Масса садки металла в конвертер составляет 168 ± 2 т.

После окончания продувки производят повалку конвертера, отбирают пробы металла и шлака, измеряют температуру.

Выпуск металла из конвертера, при проведении вакуумного обезуглероживания, производят при получении массовой доли углерода на уровне не более 0,04%.

Металл выпускают в сталеразливочный ковш, стены которого футерованы периклазовым огнеупорным материалом, шлаковый пояс – периклазоуглеродистым огнеупором, с содержанием углерода $9 \div 13$ %. Высота свободного борта ковша для металла с вакуумным обезуглероживанием на АЦВ при производстве изотропной стали более 400 мм [78].

На выпуске нераскисленного металла присаживают смесь извести (более 600 кг) и шпата (более 100 кг). Стальковш передается на УДМ или УПК для усреднения металла по химическому составу, либо для подогрева.

УДМ (УПК)

Обработка на УДМ или УПК после конвертера позволяет произвести усреднение металла по температуре, гомогенизировать шлак. На УДМ (УПК) производят усреднительное перемешивание в течение не менее 1 минуты. В случае высокой температуры производят охлаждение расплава путем продувки металла аргоном перед передачей сталеразливочного ковша на АЦВ. При обработке на УПК осуществляется продувка аргоном с расплавлением шлака электрической дугой. После окончания усреднительной продувки с помощью системы «Multi-Lab Celox» измеряют окисленность и температуру металла, отбирают пробу на содержание химических элементов. При подтверждении температуры расплава сталеразливочный ковш передается на следующий передел.

АЦВ

Обработку металла на агрегате циркуляционного вакуумирования осуществляют с начальной концентрацией растворенного кислорода не менее 0,04%. Если концентрация растворенного кислорода ниже регламентированного значения, осуществляют вдувание кислорода при помощи кислородной фурмы, при этом продувку металла кислородом производят не ранее 4 минуты вакуумного обезуглероживания (связано с переключением насоса на ступень низкого вакуума) с расходом более 600 м³/ч с учетом. Время подачи кислорода более 3 мин, возможно в один или два приема.

До опускания патрубков в расплав устанавливают расход лифт-газа (аргона) на всасывающем патрубке 80 м³/ч. Через несколько секунд после погружения патрубков включают парожетторный насос и проводят обезуглероживание металла, постепенно снижая давление до значений не более 2,0 mbar (200 Па). Минимальный расход лифт-газа, в первые минуты обработки, обусловлен интенсивным газовыделением внутри вакуумкамеры. На третьей минуте и до конца вакуумирования устанавливают расход лифт-газа на уровне 140 м³/ч. Максимальная объемная доля оксида углерода (СО) в отходящих газах должна быть 35% и более. Вакуумное обезуглероживание прекращают через 18 минут после начала вакуумирования при падении объемной доли оксида углерода в

отходящих газах менее 2 %. При достижении максимальной объемной доли СО в отходящих газах менее 35 % и/или давления 10 mbar (1000 Па) и менее за время более 6 минут продолжительность вакуумного обезуглероживания увеличивают до 20 минут.

После окончания этапа обезуглероживания отбирают пробу на содержание химических элементов.

При производстве динамных марок сталей 4-й группы легирования ($Si \approx 3,0\%$, $Al \approx 1,0\%$) осуществляют присадку ферросилиция в два этапа: первая порция ферросилиция марки ФС75 с содержанием углерода не более 0,02% и порция ферросилиция с алюминием гранулированным. Усреднительное перемешивание после ввода последней порции ферросплавов должно быть более 2-х минут.

По завершению легирования металла производят затопление вакуум-камеры атмосферным воздухом, отбирают пробы на содержание химических элементов, измеряют температуру и окисленность. Ковш с металлом передают на следующий передел.

УДМ

Обработка на УДМ позволяет провести усреднение и доводку металла до требуемого химического состава. При поступлении сталеразливочного ковша с АЦВ осуществляют подключение донной продувки, производят усреднительное перемешивание металла в течение 8 минут, отбирают пробу на химический анализ, производят замер температуры.

После получения результатов химического анализа расплава осуществляют корректировку по алюминию и кремнию согласно требованиям. При необходимости металл корректируют по недостающим элементам. Замеряют температуру металла в сталеразливочном ковше. В случае высокой температуры – производят охлаждение металла аргоном.

При подтверждении химического состава металл передается на разливку. Отдачу на УНРС первого сталеразливочного ковша в кампании с готовым

металлом с УДМ осуществляют по готовности металла на предыдущем переделе (АЦВ).

УНРС

Разливку динамных марок сталей проводят согласно действующей НД в режиме «плавка на плавку» на криволинейных УНРС-4, 6.

При разливке электротехнической изотропной стали допускается производить взаимный посад без замены промежуточного ковша к маркам стали 2 – 3-й группы легирования. Переходные слябы относят к плавкам, имеющим меньшее содержание легирующих элементов. В случае посада электротехнических марок сталей на рядовой сортамент переходные слябы переводят полностью в обрезь и для охлаждения не используют.

В процессе разливки отбирают маркировочную пробу для определения содержания химических элементов.

Для отлитых слябов обеспечивают транспортировку от выдачи с УНРС до отделения отделки в течение не более 40 минут. Далее слябы поступают в термические печи КЦ-1 или копильник цеха горячего проката (ЦГП).

Выделены следующие недостатки существующей технологии:

- не учитывается начальная концентрация углерода в расплаве перед этапом обезуглероживания для оценки конечной концентрации С;
- время ковшевой обработки сильно зависит от цикличности работы УНРС, следовательно, не обеспечивается стабильный период обработки на агрегатах, не гарантируется получение требуемого уровня остаточной концентрации растворенного углерода в расплаве;
- не регламентируется технология вакуумирования при различных начальных параметрах в установленных интервалах;
- не учитываются потери температуры металла за весь цикл обработки на АЦВ;
- подаваемый кислород во время этапа обезуглероживания не зависит от начальной концентрации углерода;
- отсутствуют требования по остаточной окисленности расплава в конце этапа обезуглероживания, позволяющие оценить степень декарбонизации.

Данная технологическая схема позволяет обеспечить содержание углерода и серы в готовом металле на уровне не более 0,004% каждого. При этом уровень удельных магнитных потерь составляет $2,45 \div 2,75$ Вт/кг.

1.3. Факторы, сдерживающие (усложняющие) получение стали с углеродом менее 0,003%, серы менее 0,002% в готовой стали

В процессе производства ЭИС технологический персонал поддерживает шлак на окислительном уровне, поскольку приоритетом является удаление углерода из металла. Задача по удалению серы из металла, в период выплавки ЭИС, не ставится – содержание серы в металле обеспечивается подбором лома, шлакообразующих, ферросплавов и т. д. Как полагают специалисты ПАО «НЛМК» потребуется обновление шлака с переводом его в восстановительный, что затянет процесс обработки стали.

При рассмотрении существующих технологий выплавки стали, например, в электродуговых печах, проведение обезуглероживания и десульфурации на низкоуглеродистом сортаменте возможно произвести в одном агрегате с обновлением шлака с окислительного на восстановительный несмотря на затягивание процесса (для сортамента с углеродом более 0,03%). Либо разведением технологических этапов путем применения агрегатов ковшевой обработки стали, например, вакуум-кислородного обезуглероживания (ВКО), где окислительный шлак является дополнительным источником кислорода (для сортамента с углеродом менее 0,005%) с возможностью перевода последнего в восстановительный шлак для удаления серы. Использование опыта данной работы на конвертерное производство ПАО «НЛМК» осложнено тем, что на применяемом АЦВ невозможно произвести перевод шлака из окислительного в восстановительный, так как во время технологического процесса вакуумирования шлак неподвижен так как донная продувка инертным газом не используется из-за сильного износа патрубков вакууматора. Для внедрения процедуры скачивания

окислительного шлака из сталеразливочного ковша, как делается на ряде заводов, потребуются инвестиции для приобретения требуемого оборудования.

Таким образом, в ходе анализа научно-технической литературы установлено, что имеется возможность получения низкого содержания углерода и серы для производства ЭИС с заданным уровнем служебных характеристик. Однако, в большей степени это сопряжено с необходимостью модернизации оборудования и дополнительными инвестициями на совершенствование технологии.

Постановка задач исследований

На основе результатов анализа научно-технической литературы сформулированы основные задачи диссертационной работы:

- рассмотреть результаты плавки принятых для исследования режимов рафинирования расплава от углерода и серы при выплавке электротехнической стали;

- провести физико-химический анализ и математическое моделирование глубокого обезуглероживания и десульфурации расплава;

- оценить приоритетное влияние углерода и серы на магнитные свойства электротехнической изотропной стали при их содержании в металле менее 0,005 ÷ 0,003% каждого;

- разработать технологические режимы выплавки ЭИС в условиях конвертерного производства, обеспечивающих получение заданного уровня содержания углерода и серы с использованием одношлакового режима обработки расплава, и, как следствие, получение магнитных свойств в прокатных производствах.

2. ПРЕДМЕТ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Обоснование и выбор марки стали для проведения исследования и совершенствования технологии

Для ПАО «НЛМК» перспективным является освоение технологии производства высшей марки стали по европейскому стандарту EN 10106 M250-50A с уровнем магнитных свойств менее 2,5 Вт/кг для толщин 0,5 мм (рис. 7). Близкие к таким показателям по магнитным свойствам производит компания ThyssenKrupp (Германия). В каталоге продукции электротехнической стали, до настоящего времени, наблюдалось предложение марки стали 2414 с минимальными магнитными свойствами не более 2,7 Вт/кг по ГОСТ 21427.2. (рис. 7).

Япония			Индия			Европа				Китай			Россия		
JIS C 2552			IS 648			EN 10106				GB/T 2521			ГОСТ 21427.2		
Марка	P _{1,5/50} , Вт/кг	B5000, Тл	Марка	P _{1,5/50} , Вт/кг	B2500, Тл	Марка	P _{1,5/50} , Вт/кг	B2500, Тл	B5000, Тл	Марка	P _{1,5/50} , Вт/кг	B5000, Тл	Марка	P _{1,5/50} , Вт/кг	B2500, Тл
						M250-50A	2,50	1,49	1,60	50W250	2,50	1,60			
50A270	2,70	1,60	50C270	2,70	1,49	M270-50A	2,70	1,49	1,60	50W270	2,70	1,60	2414	2,70	1,49
50A290	2,90	1,60	50C290	2,90	1,49	M290-50A	2,90	1,49	1,60	50W290	2,90	1,60	2413	2,90	1,50
50A310	3,10	1,60	50C310	3,10	1,49	M310-50A	3,10	1,49	1,60	50W310	3,10	1,60	2412	3,10	1,50

Рисунок 7 – Фрагмент Каталога продукции электротехнической стали до настоящего времени

На рис. 8 представлена динамика выхода годного электротехнических изотропных марок сталей с уровнем магнитных потерь $P_{1,5/50}$ менее 2,5 Вт/кг в толщине 0,5 мм. Среднее значение выхода годного принято за единицу.

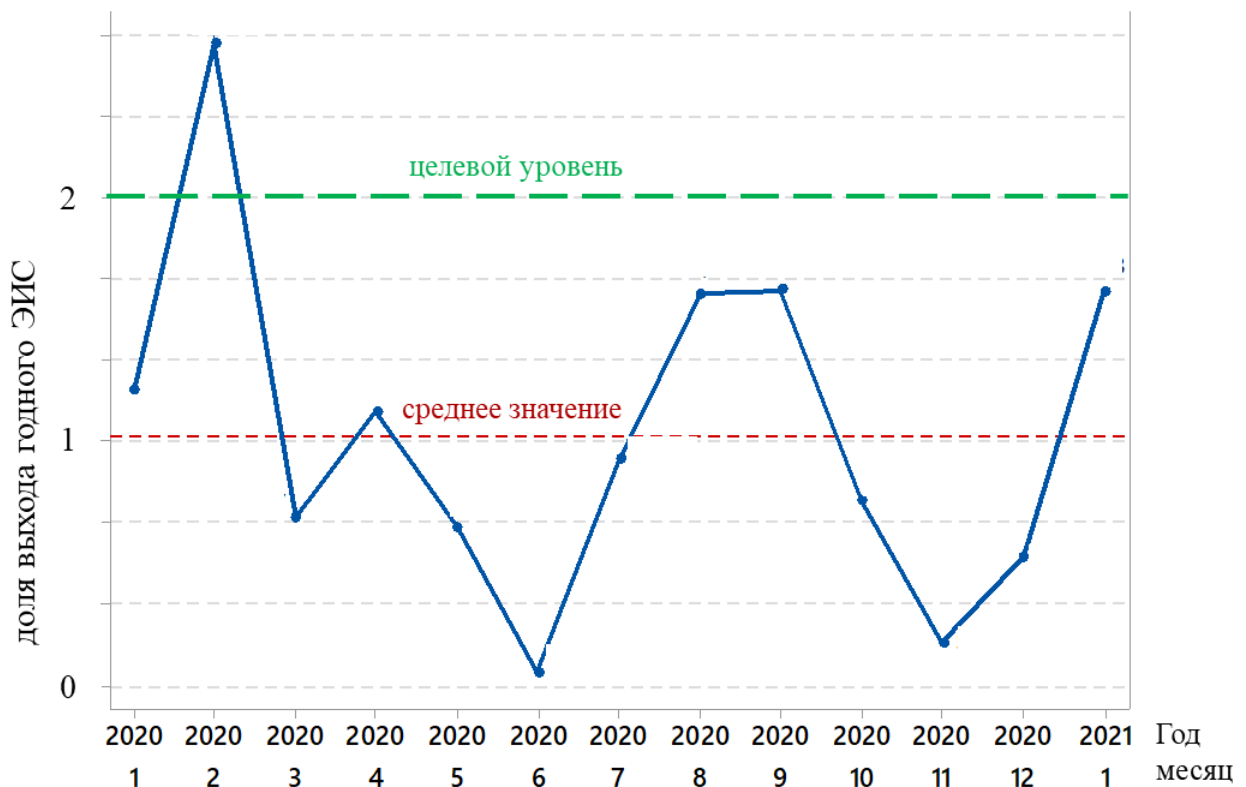


Рисунок 8 – Динамика выхода годного ЭИС

Как видно из рис. 8 столь низкие показатели выхода годного не позволяют конкурировать с ведущими европейскими и азиатскими компаниями, производящие электротехнические изотропные стали с повышенными служебными свойствами. Начиная с 2018 года для повышения выхода годного был применен способ селективного отбора рулонов с магнитными потерями менее 2,5 Вт/кг. Однако кардинально задачу выхода на рынок высокомаржинальной продукции это не решало, поскольку требовалось обеспечить выход годного минимум в два раза больше нынешнего положения.

Это послужило основанием провести исследование возможностей производства высшей марки ЭИС с высокими служебными свойствами на действующем оборудовании конвертерного цеха № 1 (КЦ-1) ПАО «НЛМК».

К условиям получения ЭИС с требуемым уровнем магнитных свойств (менее 2,5 Вт/кг), как было отмечено ранее, отнесена чистота металла по вредным примесям, таких как С, S, объемная доля которых формируется на этапе выплавки и ковшевой обработки стали в конвертерном цехе № 1, поскольку углерод является

сильным аустенитообразующим элементом, присутствие нескольких сотых долей процента углерода приводит к возникновению фазового наклепа, измельчению зерна и нарушению кристаллографической текстуры, и, следовательно, к росту коэрцитивной силы и снижению магнитной проницаемости. Сера в составе ЭИС образует легкоплавкую эвтектику, состоящую из железа и сульфидов железа и марганца, и поэтому увеличивает коэрцитивную силу, удельные магнитные потери, снижает магнитную индукцию и максимальную магнитную проницаемость [9]. Следовательно, производимые в КЦ-1 слябы-подкаты динамной марки стали 4-й группы легирования ($Si \approx 3,0\%$, $Al \approx 1,0\%$) 0404 и 0405 являются наиболее подходящими объектами для проведения исследования и совершенствования технологической схемы производства высокомаржинальной марки стали М250-50А.

В работе предполагается рассмотреть существующий маршрут производства подката динамной марки стали: установка доводки чугуна (УДЧ) – Конвертер – установка «Печь-ковш» (УПК) – агрегат циркуляционного вакуумирования (АЦВ) – установка доводки металла (УДМ) – установка непрерывной разливки стали (УНРС), которые включают:

- десульфурацию чугуна на УДЧ;
- выплавку металла в конвертере;
- подогрев металла и гомогенизация шлака на УПК;
- обезуглероживание расплава на АЦВ;
- доводка металла на УДМ;
- разливка стали на УНРС.

2.2 Аналитическое оборудование и методики, используемые для обработки результатов

Исследования проводились на 44 кампаниях (254 плавки) ЭИС 4-й группы легирования – марки стали при выплавке (подкат): 0402, 0404, 0405 в 2020 г. Химический состав исследуемых марок стали представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав ЭИС 4-й группы легирования

Марка стали при выплавке (подкат)	C	Mn	Si	P	S	Al	Cr	Ni	Cu	Ti	N	B
	% масс.											
0404	≤ 0,005	0,15 – 0,25	2,90 – 3,10	≤ 0,015	≤ 0,005	0,93 – 1,08	≤ 0,10	≤ 0,10	≤ 0,15	≤ 0,005	≤ 0,005	≤ 0,0020
0405			2,95 – 3,15		≤ 0,003	1,010 – 1,150				≤ 0,04	≤ 0,004	≤ 0,004

Плавки, выбранные для исследования, прошли полный технологический цикл по схеме: выплавка металла в конвертере, обработка металла на установке «Печь-ковш», вакуумная обработка на АЦВ, ковшевая обработка на УДМ, разливка стали на УНРС. В процессе обработки фиксировались следующие параметры: температура и окисленность металла на выпуске металла из конвертера, содержание химических элементов и химический состав шлака в сталеразливочном ковше, температура и окисленность металла по окончании обработки на УПК, фазовый состав шлакообразующих (известь, высокоглиноземистый материал), содержание химических элементов и химический состав шлака в сталеразливочном ковше перед обработкой металла на АЦВ, вес металла в сталеразливочном ковше перед обработкой на АЦВ, температура и окисленность металла перед вакуумной обработкой, разрежение в вакуумкамере, состав отходящих газов, расход транспортирующего газа (лифт-газа) на АЦВ, расход кислорода на АЦВ, температура и окисленность металла, содержание химических элементов и химический состав шлака после этапа обезуглероживания, температура и окисленность, содержание химических элементов и химический состав шлака после вакуумной обработки, температура и окисленность, содержание химических элементов и химический состав шлака после обработки на УДМ.

Содержание химических элементов в пробах КЦ-1 определяли атомно-эмиссионным спектральным методом и методом восстановительного плавления (таблица 4) [79 – 80]

Таблица 4 – Методы определения содержания химических элементов

Химический элемент	Метод определения	НД	Содержание химического элемента, %	Абсолютная погрешность измерения, %
C	атомно-эмиссионный спектральный анализ	ГОСТ 54153-2010	0,002 ÷ 0,005	0,00020
Mn	атомно-эмиссионный спектральный анализ	ГОСТ 54153-2010	0,1 ÷ 0,2 0,2 ÷ 0,5	0,004 0,006
Si	атомно-эмиссионный спектральный анализ	ГОСТ 54153-2010	2 ÷ 5	0,13
P	атомно-эмиссионный спектральный анализ	ГОСТ 54153-2010	0,002 ÷ 0,005 0,005 ÷ 0,010	0,0016 0,0024
S	атомно-эмиссионный спектральный анализ	ГОСТ 54153-2010	0,001 ÷ 0,002 0,002 ÷ 0,005	0,0014 0,0016
Al	атомно-эмиссионный спектральный анализ	ГОСТ 54153-2010	0,50 ÷ 1,0 1,0 ÷ 2,0	0,08 0,12
Cr	атомно-эмиссионный спектральный анализ	ГОСТ 54153-2010	0,01 ÷ 0,02 0,02 ÷ 0,05 0,05 ÷ 0,10	0,004 0,006 0,011
Ni	атомно-эмиссионный спектральный анализ	ГОСТ 54153-2010	0,005 ÷ 0,01 0,01 ÷ 0,02 0,02 ÷ 0,05 0,05 ÷ 0,10	0,003 0,004 0,008 0,012
Cu	атомно-эмиссионный спектральный анализ	ГОСТ 54153-2010	0,01 ÷ 0,02 0,02 ÷ 0,05 0,05 ÷ 0,10 0,10 ÷ 0,20	0,005 0,008 0,012 0,020
Ti	атомно-эмиссионный спектральный анализ	ГОСТ 54153-2010	0,001 ÷ 0,005	0,0014
B	атомно-эмиссионный спектральный анализ	ГОСТ 54153-2010	0,0001 ÷ 0,001	0,0016
N	метод восстановительного плавления	ГОСТ 17745-90	0,001 ÷ 0,002 0,002 ÷ 0,005	0,0009 0,0016

Содержание химических соединений в пробах шлака КЦ-1 определяли рентгенофлуоресцентным, атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой, содержание углерода и серы проверялось методом инфракрасной спектроскопии (таблица 5).

Таблица 5 – Методы определения содержания химических соединений и элементов шлака

Химическое соединение/ элемент	Метод определения	НД	Диапазон определения, %	Абсолютная погрешность измерения, %
Fe ₂ O ₃	рентгенофлуоресцентный метод	ГОСТ Р 55410-2013	0,100 ÷ 0,200	± 0,022
			0,20 ÷ 0,50	± 0,04
			2,00 ÷ 5,00	± 0,11
			5,00 ÷ 10,00	± 0,16
	атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой	АМ 05757665-252-002-2021	0,100 ÷ 0,200	± 0,022
			0,20 ÷ 0,50	± 0,04
			0,50 ÷ 1,00	± 0,05
			1,00 ÷ 2,00	± 0,07
			2,00 ÷ 5,00	± 0,11
			5,00 ÷ 10,00	± 0,16
			10,00 ÷ 20,00	± 0,22
SiO ₂	рентгенофлуоресцентный метод	ГОСТ Р 55410-2013	1,00 ÷ 2,00	± 0,09
			АМ 05757665-072-421-2019	2,00 ÷ 5,00
				5,00 ÷ 10,00
			10,0 ÷ 20,0	± 0,3
	атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой	АМ 05757665-252-002-2021	2,00 ÷ 5,00	± 0,15
			5,00 ÷ 10,00	± 0,22
		10,00 ÷ 20,00	± 0,29	
Al ₂ O ₃	рентгенофлуоресцентный метод	ГОСТ Р 55410-2013	20,0 ÷ 50,0	± 0,7
	атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой	АМ 05757665-252-002-2021	20,0 ÷ 50,0	± 0,7
			50,0 ÷ 100,0	± 0,9
CaO	рентгенофлуоресцентный метод	АМ 05757665-072-421-2019	20,0 ÷ 50,0	± 0,7
	атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой	АМ 05757665-252-002-2021	20,0 ÷ 50,0	± 0,7
MgO	рентгенофлуоресцентный метод	АМ 05757665-072-421-2019	5,00 ÷ 10,00	± 0,25
			10,0 ÷ 20,0	± 0,4
	атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой	АМ 05757665-252-002-2021	5,00 ÷ 10,00	± 0,25
			10,0 ÷ 20,0	± 0,4
			0,050 ÷ 0,100	± 0,012
			0,100 ÷ 0,200	± 0,017
Cr ₂ O ₃	рентгенофлуоресцентный метод	ГОСТ Р 55410-2013	от 0,20	-

Продолжение таблицы 5

Химическое соединение/ элемент	Метод определения	НД	Диапазон определения, %	Абсолютная погрешность измерения, %
P ₂ O ₅	рентгенофлуоресцентный метод	М 05757665-FL-252-0390-2021	от 0,010	-
		ГОСТ Р 55410-2013	0,100 ÷ 0,200	± 0,016
TiO ₂	рентгенофлуоресцентный метод	М 05757665-FL-252-0390-2021	от 0,020	-
		ГОСТ Р 55410-2013	0,050 ÷ 0,100	± 0,024
			0,10 ÷ 0,20	± 0,04
C	метод инфракрасной спектроскопии	АМ 05757665-072-348-2010	0,020 ÷ 0,050	± 0,006
			0,050 ÷ 0,100	± 0,009
			0,100 ÷ 0,200	± 0,013
S	метод инфракрасной спектроскопии	АМ 05757665-072-350-2010	0,020 ÷ 0,050	± 0,008
			0,050 ÷ 0,100	± 0,012
			0,100 ÷ 0,200	± 0,017

Согласно литературному обзору [12, 23 – 25, 30], где в расчетах применяется шлаковая составляющая FeO вместо Fe₂O₃, в работе будет осуществлен пересчет полученных лабораторных данных по содержанию оксидов железа (III) в оксид железа (II).

Концентрацию кислорода и температуру, на всех этапах обработки, определяли экспресс-анализом с помощью регистрирующего прибора «Multi-Lab Celox» и расходоуемых измерительных зондов, состоящих из термопары и электрохимического датчика окисленности. Основные характеристики системы «Multi-Lab Celox» представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Основные характеристики системы «Multi-Lab Celox»

Параметр	Характеристика	Примечание
Измерение температуры	Тип S (Pt 10%Rh/Pt) 0°С ÷ 1760°С	Дискретность 0,1°С
	Тип R (Pt 13%Rh/Pt) 0°С ÷ 1760°С	
	Тип В (Pt 30% Rh/Pt 6% Rh) 0°С ÷ 1820°С	

Параметр	Характеристика	Примечание
Измерение ЭДС	+/- 2500 мВ	Дискретность 0,1 мВ
Частота измерительных тактов	До 500/сек	
Точность	+/- 5 pV	Погрешность < 1°C

Измерение осуществляется путем кратковременного погружения зонда в жидкий металл.

Определение фазовых компонентов шлакообразующих (извести и высокоглиноземистого материала) определяли в ГНЦ РФ АО «НПО «ЦНИИТМАШ» с помощью рентгеноструктурного фазового анализа на дифрактометре общего назначения ДРОН-3М (излучение $\text{Cu K}\alpha$, с монохроматором, щели – входные горизонтальная – 0,5 мм, вертикальная – 0,5 мм, щель приемника – 2 мм). Регистрация и обработка данных производилась с помощью пакета программных средств “GLRDIF”.

На всех этапах обработки металла отбирают пробы с использованием пробоотборников Electro-Nite. Отбор проб на АЦВ осуществлялся у стенки сталеразливочного ковша (рис. 9).



Рисунок 9 – Точка замера температуры, окисленности и отбора проб

Данные об использованных измерительных приборах и их погрешностях представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Погрешности измерительных приборов

Технологический параметр	Измерительный прибор	Допустимая погрешность, %
Состав отходящих газов	Газоаналитическая система «Гранат»: Н ₂ 0,2÷65% СО 0,2÷100% О ₂ 0,4÷40% СО ₂ 0,2÷100%	$\pm(0,02 \times C_{\text{тек}} + 0,2)$ $\pm(0,02 \times C_{\text{тек}} + 0,2)$ $\pm(0,02 \times C_{\text{тек}} + 0,2)$ $\pm(0,02 \times C_{\text{тек}} + 0,2)$
Остаточное давление в вакуумкамере	Serabar S PMC 0÷1100 mbar 0÷100 mbar 0÷10 mbar	$\pm 0,02\%$ $\pm 0,01\%$ $\pm 0,2\%$
Масса сталеразливочного ковша с металлом	Весы крановые 12,5÷250 т	$\pm 0,5\%$
Масса сыпучих	Тензодатчик весовой 5÷4000 кг 5÷1000 кг	$\pm 0,1\%$ $\pm 0,1\%$
Расход кислорода на продувку через фурму Т-СОВ	Измерительная диафрагма 0÷2000 м ³ /ч	$\pm 3\%$
Расход транспортирующего газа (лифт-газ)	Измерительная диафрагма 0÷320 м ³ /ч	$\pm 3\%$

Из результатов измерений сформировали массив данных для проведения анализа, содержащий изменения технологических параметров, содержания химических элементов на каждом переделе КЦ-1.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ПЛАВОК, ПРИНЯТЫХ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЖИМОВ РАФИНИРОВАНИЯ РАСПЛАВА ОТ УГЛЕРОДА И СЕРЫ ПРИ ВЫПЛАВКЕ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ

Массив данных принятый для анализа получен в результате производства ЭИС за период январь 2020 – февраль 2021 гг. согласно утвержденной технологической инструкции. Отличие режимов плавки на этапе обработки Конвертер – УПК – АЦВ – УДМ состояло в различии по следующим параметрам (но в пределах, оговоренных в инструкциях):

- подача шлакообразующих в сталеразливочный ковш на выпуске металла из конвертера (известь более 600 кг, плавиковый шпат более 100 кг);
- вес металла (147 – 155 т);
- температура металла (1580 - 1645°C);
- окисленность металла (350 – 900 ppm);
- химический состав металла и шлака (представлены ниже);
- продолжительность обработки на УПК (20 – 40 мин.);
- состав и количество шлакообразующих на УПК (известь более 100 кг, высокоглиноземистый материал более 250 кг, либо доломит более 400 кг);
- толщина шлака на АЦВ (50 – 400 мм);
- время вакуумирования металла на АЦВ (30 – 40 мин);
- глубина вакуума на АЦВ (1,5 – 10 mbar), режим подачи кислорода (расход более 600 м³/ч, объем 10 – 150 м³), расход транспортирующего газа (80 м³/ч, 140 м³/ч);
- состав и количество используемых ферросплавов (FeSi75 более 6000 кг, Al более 800 кг);
- время обработки металла на УДМ (20 – 40 мин);
- режим продувки инертными газами на УДМ (донная продувка более 5 м³/ч);
- и т. д.

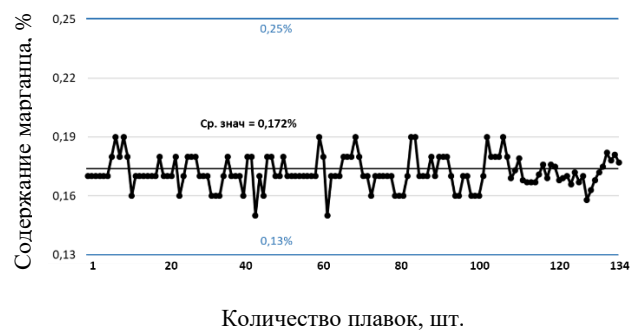
Стоит отметить, что изменение одного из параметров даже в малых интервалах приводит к значительному изменению конечных результатов,

характеризующих поведение конкретной примеси. На ряде плавков наблюдаются результаты, отвечающие содержанию углерода менее 0,0025% и серы менее 0,0010% в маркировочной пробе. Однако значимость каждого параметра, либо фактора, влияющего на процесс, не были определены. Это во многом определило сложность стабильного получения требуемых результатов по содержанию С и S в металле. В этом, как отмечалось ранее, и состояла основная задача работы, а именно провести теоретический анализ режимов рафинирования с учетом обеспечения поддержания основных технологических параметров на имеющемся оборудовании.

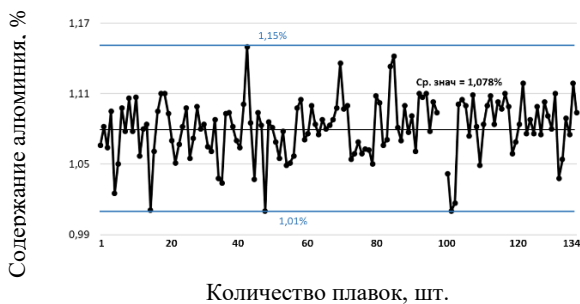
На рис. 10 представлены результаты изменения содержания Si, Mn, Al, C, S, N, Ti, характеризующие процесс производства ЭИС 4-й группы легирования на действующем оборудовании КЦ-1 ПАО «НЛМК» по существующей технологической схеме на опытной выборке плавков.



а)



б)



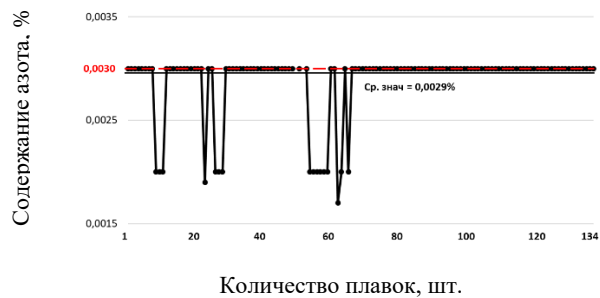
в)



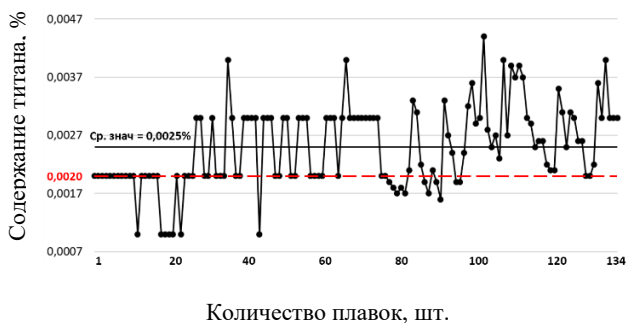
г)



д)



е)



ж)

Рисунок 10 – Изменение содержания Si (а), Mn (б), Al (в), С (г), S (д), N (е), Ti (ж) в маркировочной пробе ЭИС 4-й группы легирования на опытной выборке плавков

- - границы спецификации марочного содержания элемента;
- - - перспективный уровень предельного значения соответствующего элемента

Из рис. 10 видно, что содержание основных элементов Si, Al и Mn в металле, соответствует целевым уровням каждого, доля плавков с содержанием углерода, как было отмечено ранее, $\leq 0,0030\%$ составляет 5,2%, минимальное содержание углерода составляло 0,0023%, доля плавков с содержанием серы $\leq 0,0020\%$ - 46,3% от всего массива, минимальное содержание серы составляло – 0,0007%. Содержание азота очень близко к предельному значению. Массовая доля титана в 56,8 % случаев выше установленного предела, как показано на рис. 10, ж.

Результаты анализа подтвердили необходимость совершенствования технологии производства ЭИС на переделах КЦ-1 с целью достижения целевых значений по содержанию вредных примесей С, S, так как даже небольшое количество плавков свидетельствуют о принципиальной возможности получения содержания углерода менее 0,003% по используемой технологической схеме, но доля их весьма низка. Это можно считать дополнительной причиной,

стимулирующей проведение настоящей работы, решение задач которой позволит разработать технологию производства ЭИС с современным уровнем магнитных и механических свойств.

3.1. Поведение углерода и факторы, влияющие на стабильность результатов и степень обезуглероживания по действующей НД

В работе проанализированы выпадки, превышающие содержание углерода более 0,002% после этапа обезуглероживания. Первые признаки повышенного содержания углерода определили направление работ. Для определения ключевых источников поступления углерода в расплав сформирована причинно-следственная схема влияния технологических приемов и режимов обработки в КЦ-1 на содержание углерода в маркировочной пробе (рис. 11).

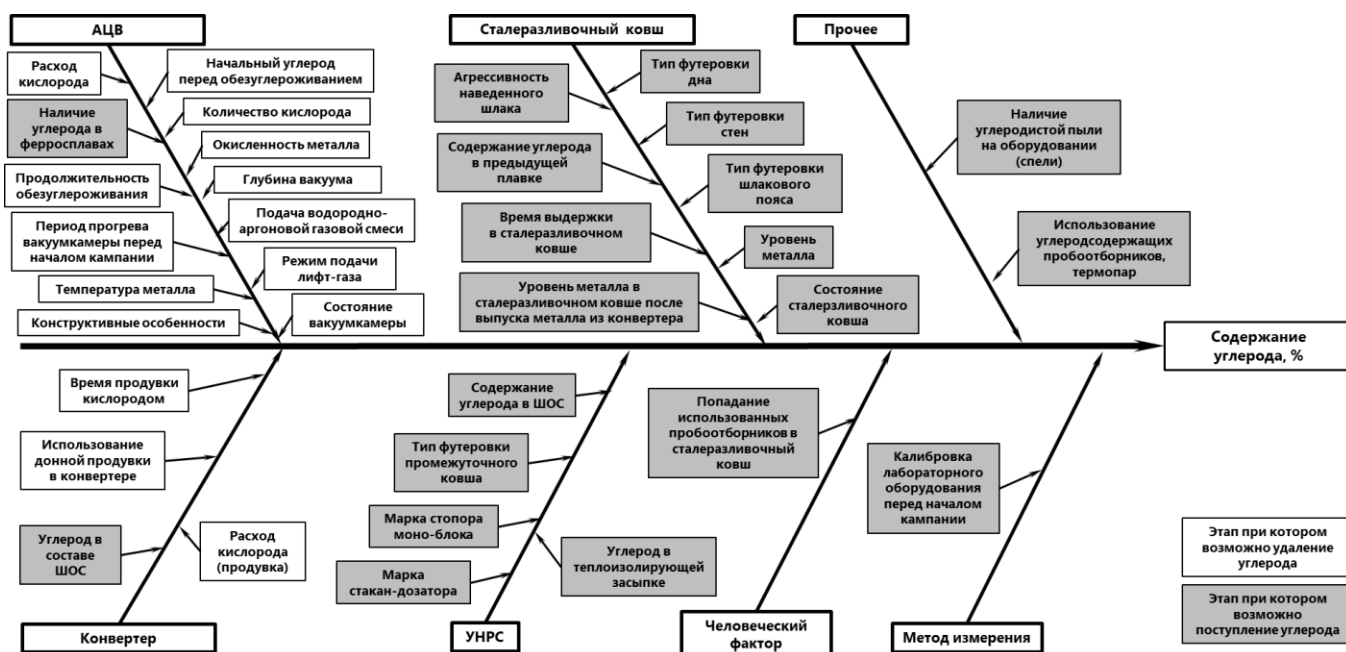


Рисунок 11 – Причинно-следственная схема влияния технологических приемов и режимов обработки в КЦ на содержание углерода в маркировочной пробе

На основе данной схемы (рис. 11) выделены основные факторы, оказывающие влияние на поступление углерода в расплав после этапа обезуглероживания (таблица 8).

Таблица 8 – Основные факторы, оказывающие влияние на удаление и поступление углерода, по технологическим агрегатам/участкам КЦ

Участок подготовки ковшей	<ul style="list-style-type: none"> - тип используемой футеровки; - состояние сталеразливочного ковша; - использование сталеразливочного ковша без информации о содержании углерода в предыдущей марке.
Конвертер	<ul style="list-style-type: none"> - использование донной продувки в конвертере; - время продувки кислородом в конвертере; - расход кислорода во время продувки в конвертере; - содержание углерода в шлакообразующих смесях (ШОС); - уровень металла в сталеразливочном ковше после выпуска металла из конвертера.
УДМ	<ul style="list-style-type: none"> - содержание углерода в шлакообразующих; - агрессивность наведенного шлака.
АЦВ	<ul style="list-style-type: none"> - начальный углерод перед обезуглероживанием; - начальная окисленность металла на АЦВ; - температура металла; - расход кислорода на АЦВ; - количество кислорода на АЦВ; - глубина вакуума на АЦВ; - режим подачи лифт-газа; - возможность подачи водородно-аргоновой газовой смеси в расплав; - наличие углерода в ферросплавах после обработки на АЦВ; - продолжительность обезуглероживания на АЦВ; - состояние вакуумной камеры; - использование углеродсодержащих пробоотборников и термопар; - наличие углеродистой пыли (спели) на оборудовании; - конструктивные особенности АЦВ (диаметр патрубков); - калибровка лабораторного оборудования перед сменой сортамента.
УДМ	<ul style="list-style-type: none"> - использование углеродсодержащих пробоотборников и термопар
УНРС	<ul style="list-style-type: none"> - выдержка металла в сталеразливочном ковше; - содержание углерода в шлакообразующих смесях; - тип используемой футеровки промежуточного ковша; - содержание углерода в теплоизолирующих смесях; - марка стакан-дозаторов; - марка стопор-моноблока; - использование углеродсодержащих пробоотборников и термопар.

Требуемое содержание углерода в условиях ПАО «НЛМК» возможно достигнуть, как было отмечено ранее, на вакууматоре на этапе обезуглероживания.

Рис. 12 демонстрирует существующую схему процесса обработки на АЦВ.

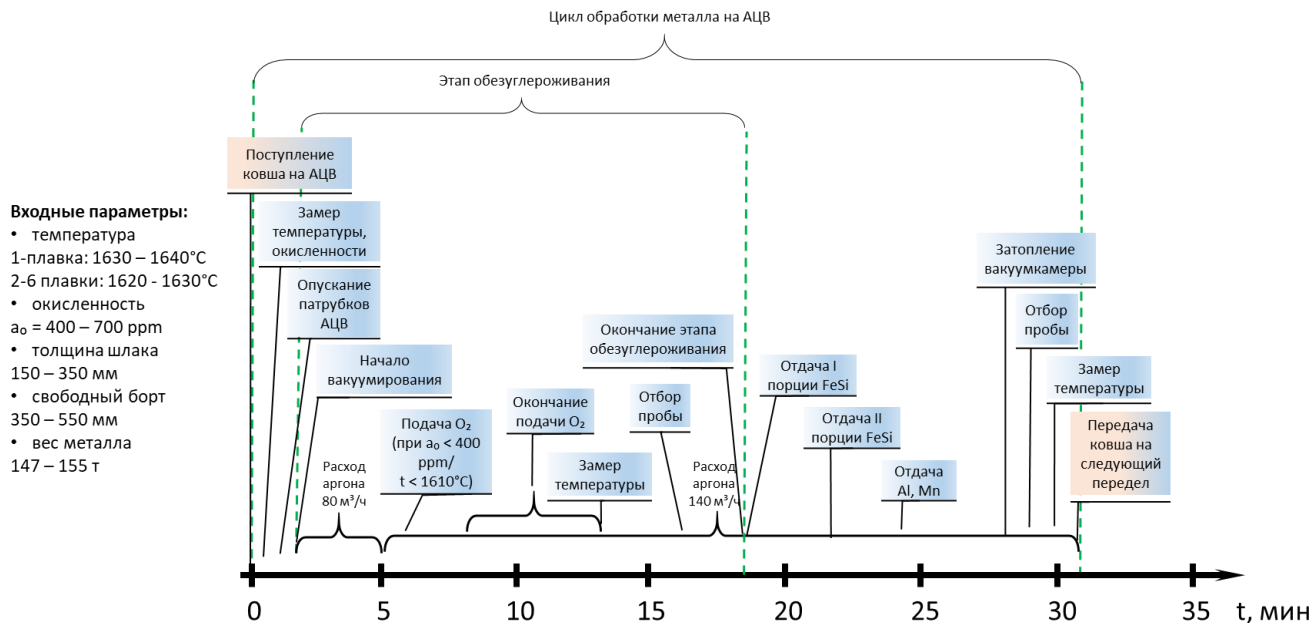


Рисунок 12 – Схема процесса обработки ЭИС на АЦВ КЦ-1 по действующей нормативной документации (НД)

Выполнение условий НД обеспечивает получение среднего содержания углерода на уровне 0,0032% после этапа обезуглероживания (рис. 13).

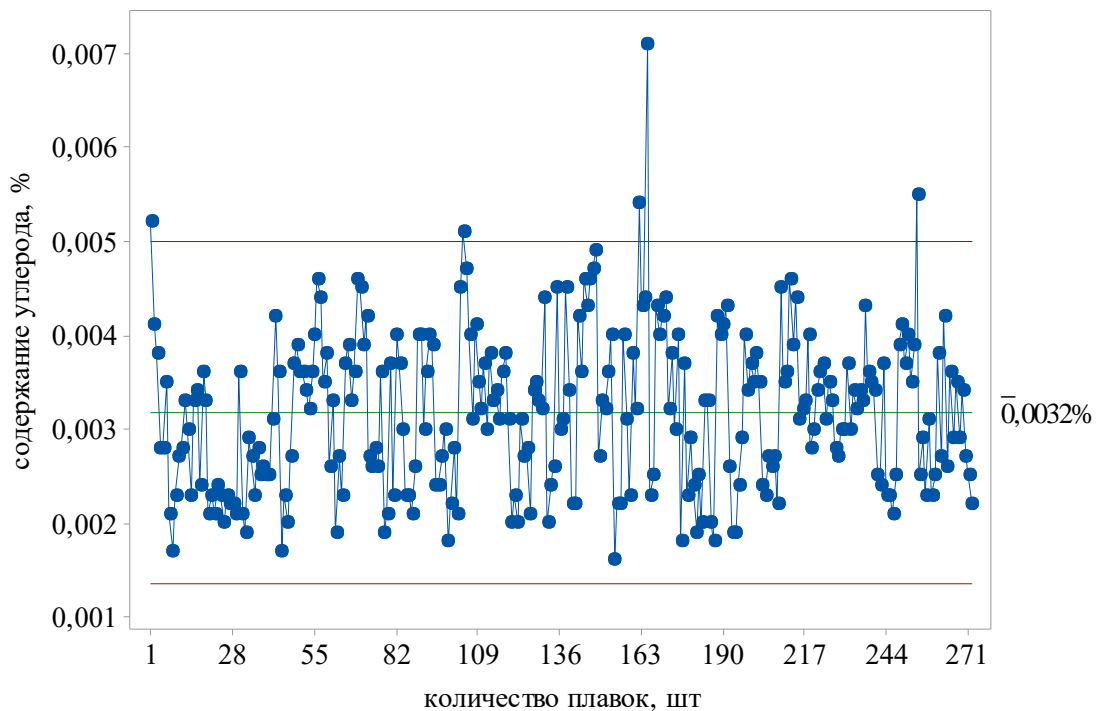


Рисунок 13 – Изменение содержания углерода после этапа обезуглероживания на АЦВ по действующей НД

Как видно из рис. 13 разброс значений по содержанию углерода составляет 0,0055% ($0,0016 \div 0,0071\%$), что говорит об отсутствии управляемости технологическим процессом обезуглероживания.

Поиск причин столь широкого разброса значений также является предметом изучения данной работы.

3.2. Поведение серы и факторы, влияющие на стабильность результатов и степень рафинирования

Подход к процессу снижения содержания серы в конечном металле на ЭИС строилось в первую очередь из анализа технологического пути движения жидкого расплава от доменного цеха до разливки в конвертерном производстве, загружаемого лома в конвертера, поступающих раскисляющих и легирующих материалов. Рассматривался технологический маршрут: доменный цех – чугунозаливочный ковш – УДЧ – конвертер – УПК – АЦВ – УДМ – УНРС (рис. 6).

Доменный цех

Среднее содержание поступающей серы в чугуна с доменного производства составляет 0,019%.

УДЧ

Осуществляется расчетная подача десульфураторов в количестве обеспечивающих содержание серы в конечной пробе на уровне не более 0,002%. Качество скачивания шлака после проведения операции десульфурации чугуна представлена на рис. 14.



Рисунок 14 – Качество скачивания шлака с чугуновозного ковша после десульфурации на УДЧ

Исходя из среднего объема заливаемого чугуна в конвертер – 144 т попадание даже половины объема шлака в конвертер потенциально может привести к переходу серы в металл 0,0065%.

Копровый цех

Анализ поступающего лома с Копрового цеха для производства динамных марок сталей выявил ряд организационных моментов, которые способствовали увеличению содержания серы в ломе, а именно:

- дефицит лома I сорта (собственные отходы производства динамных марок сталей прокатных цехов), что давало основания к использованию незначительной части лома II сорта;

- хранение лома I сорта на участке с условным ограждением от ломов других сортов, что могло способствовать перемешиванию (рис. 15).



Рисунок 15 – Место хранения лома I сорта

Однако проводимые работы по подбору чистого лома (отходы собственного производства динамных марок сталей) не устранили замечания по насыщению расплава серой после обработки на конвертере.

Конвертер

В процессе выплавки металла в конвертере, при выплавке ЭИС, осуществляется подача извести в зависимости от содержания кремния в чугуна более 10 т на плавку. Технологический персонал производит выпуск металла ориентируясь на вместимость сталеразливочного ковша, с оговоркой, что уровень свободного борта должен составлять не менее 350 мм под обработку на АЦВ. Осуществляется выпуск не раскисленного металла. Условия для проведения десульфурации отсутствуют, что также косвенно подтверждается результатами отмеченные в авторском свидетельстве, описывающей необходимость провести раскисление металла и конвертерного шлака ферросплавами на выпуске [81]. Отсечка шлака осуществляется по команде сталевара при помощи подачи огнеупорного конуса системой отсечки шлака «Моносон».

На рис. 16 приведены примеры изменения содержания серы на различных технологических этапах производства в КЦ-1.

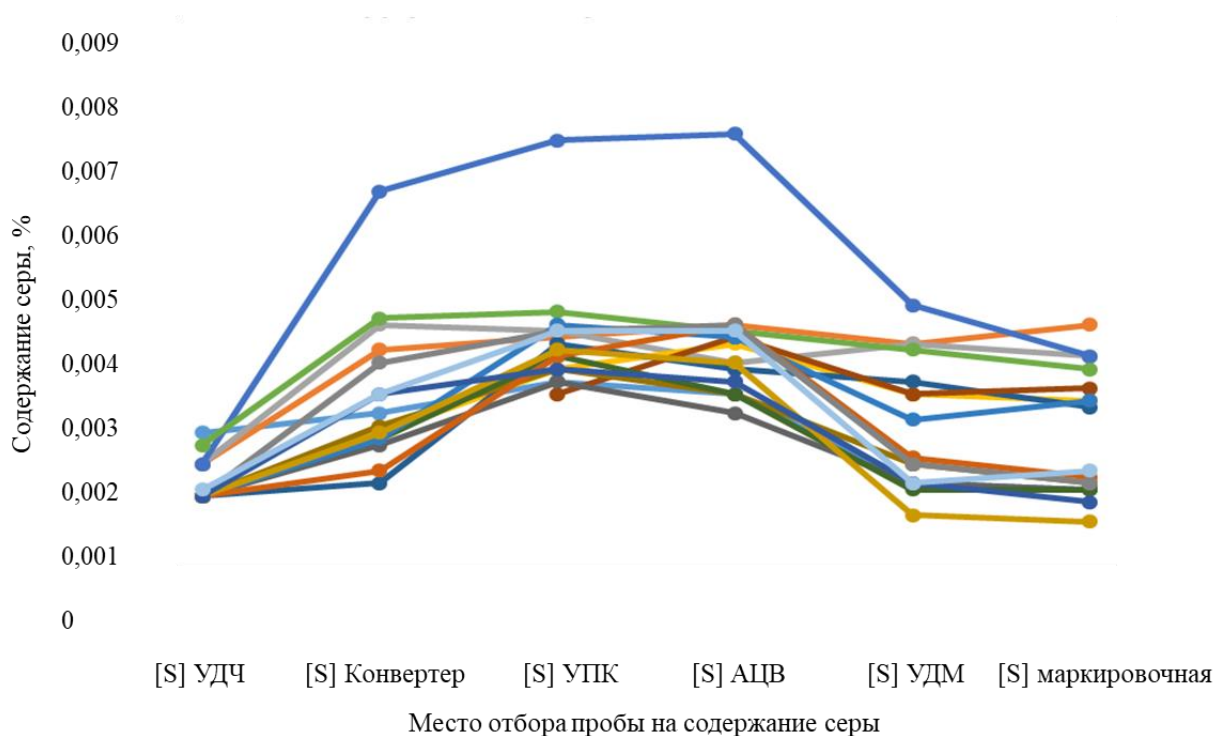


Рисунок 16 – Изменение содержания серы на различных технологических этапах производства динамных марок сталей в КЦ-1

Как видно из рис. 16, в процессе обработки на конвертере происходит увеличение содержания серы, далее на этапах обработки УПК и АЦВ ее содержание практически не изменяется и после УДМ происходит снижение. Информация полученная в ходе предварительного анализа позволила обратить внимание на УДМ – установке, на котором происходит снижение содержание серы.

В настоящее время отсутствует возможность получения результатов анализа химического состава непосредственно во время технологического процесса из-за требуемого временного ресурса на определение. Поэтому были проведены отборы проб шлаковой фазы и металла одной из кампании производства ЭИС 4-й группы легирования по действующей НД.

Пробы конвертерного шлака в сталеразливочном ковше после выпуска металла из конвертера имеют следующий состав (таблица 9).

Таблица 9 – Химический состав конвертерного шлака

№ плавки	Состав шлаковой фазы, %										
	S	Al ₂ O ₃	CaF ₂	CaO*	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
1	0,09	7,50	н/о	42,1	0,39	35,4	4,57	2,69	0,947	9,86	0,30
2	0,06	9,54	н/о	40,6	0,30	31,0	4,43	3,22	0,677	12,4	0,26
3	0,07	12,4	н/о	28,5	0,38	37,9	11,1	3,33	0,322	9,24	0,13
4	0,07	7,14	н/о	37,1	0,39	36,1	7,09	2,89	0,69	11,8	0,24
5	0,06	12,0	н/о	31,8	0,40	40,8	6,67	3,05	0,539	7,43	0,23
6	0,05	7,06	н/о	36,9	0,35	41,9	4,65	2,55	0,707	8,36	0,27

* - содержание CaO рассчитано с учётом содержания части кальция в виде CaF₂, т.е. содержание CaO не отражает общего содержания кальция.

н/о - не обнаружен данным методом анализа, содержание элемента ниже предела обнаружения, для фтора < 0,5%

Процесс обработки металла на УПК заключается в усреднении металла по химическому составу и температуре. В зависимости от количества покровного шлака осуществляется подача извести с расчетом более 0,7 кг/т, магнийсодержащего материала в виде доломита более 2,7 кг/т, либо высокоглиноземистого материала в количестве более 1,7 кг/т, который в обязательном порядке гомогенизируется путем нагрева электродами с целью исключения рисков аварийных ситуаций при заглублении патрубков АЦВ в металл. Однако как видно из рис. 16, снижение содержания серы в металле не происходит.

В таблице 10 представлен состав шлака, отбор которого произведен перед отдачей сталеразливочного ковша на АЦВ с введенным количеством извести более 200 кг, и доломита более 400 кг. Толщина шлака варьируется от 100 до 200 мм в зависимости от наличия конвертерного шлака.

Таблица 10 – Химический состав шлака УПК перед отдачей на АЦВ после отдачи шлакообразующих

№ плавки	Состав шлаковой фазы, %										
	S	Al ₂ O ₃	CaF ₂	CaO*	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
1	0,07	12,9	н/о	40,8	0,50	28,3	11,2	1,86	0,563	6,72	0,19
2	0,10	10,1	н/о	41,9	0,31	28,2	10,7	2,07	0,516	8,06	0,26
3	0,09	11,6	н/о	35,3	0,49	29,1	18,7	1,55	0,285	5,37	0,07
4	0,09	10,6	н/о	38,7	0,52	27,7	16,4	1,40	0,421	6,76	0,14
5	0,10	13,1	н/о	40,4	0,57	27,4	13,2	1,51	0,337	6,08	0,13
6	0,07	10,8	н/о	41,9	0,55	30,7	10,6	1,54	0,375	5,61	0,16

* - содержание CaO рассчитано с учётом содержания части кальция в виде CaF₂, т.е. содержание CaO не отражает общего содержания кальция.

н/о - не обнаружен данным методом анализа, содержание элемента ниже предела обнаружения, для фтора < 0,5%

Повышенное содержание оксида железа в шлаковой фазе не позволяет обеспечить качественную десульфурацию расплава. Снижение окисленности шлака на данном этапе не стремились уменьшить по причине необходимости поддержания высокой окисленности металла которая является одним из обязательных условий глубокого обезуглероживания расплава на АЦВ [16, 22, 82].

Рассмотрим химические составы шлаков на этапе обработки металла на АЦВ. В таблицах 11 – 14 представлены результаты химических анализов шлаков после этапа обезуглероживания, после подачи I порции ферросилиция, после подачи II порции ферросилиция, в конце обработки металла перед отдачей на УДМ.

Таблица 11 – Химический состав шлака на АЦВ после обезуглероживания, перед отдачей первой порции FeSi75

№ плавки	Состав шлаковой фазы, %										
	S	Al ₂ O ₃	CaF ₂	CaO*	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0,057	10,1	н/о	41,6	0,39	28,1	10,5	2,14	0,48	7,66	0,13
3	0,058	12,6	н/о	36,2	0,52	30,5	15,2	1,70	0,29	5,72	0,07
4	0,054	11,2	н/о	38,2	0,52	27,6	14,6	1,68	0,38	7,38	0,12
5	0,061	13,8	н/о	41,8	0,60	28,0	11,2	1,51	0,31	6,66	0,12
6	0,064	13,5	н/о	40,5	0,48	27,8	10,5	1,51	0,31	9,87	0,15

* - содержание CaO рассчитано с учётом содержания части кальция в виде CaF₂, т.е. содержание CaO не отражает общего содержания кальция.

н/о - не обнаружен данным методом анализа, содержание элемента ниже предела обнаружения, для фтора < 0,5%

При производстве ЭИС 4-й группы легирования в металл подают, в среднем, 6300 кг ферросилиция (FeSi75). В виду ограниченности емкости шлюзовой камеры действующей АЦВ, которая составляет, примерно, 4 тонны по вместимости FeSi данный ферросплав подают в два этапа.

Таблица 12 – Химический состав шлака на АЦВ перед отдачей второй порции FeSi75

№ плавки	Состав шлаковой фазы, %										
	S	Al ₂ O ₃	CaF ₂	CaO*	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
1	0,066	15,9	н/о	40,6	0,50	26,8	9,62	1,90	0,55	7,54	0,19
2	0,077	11,5	1,28	40,6	0,48	28,4	10,9	2,37	0,50	9,24	0,14
3	0,055	12,9	н/о	34,3	0,56	31,1	14,5	1,75	0,28	6,49	0,07
4	0,038	11,6	н/о	35,5	0,46	27,5	14,9	1,78	0,37	7,84	0,12
5	0,052	13,8	н/о	37,9	0,86	27,8	14,0	1,58	0,34	7,15	0,13
6	0,056	12,6	н/о	40,9	0,50	31,8	8,92	1,63	0,38	6,78	0,17

* - содержание CaO рассчитано с учётом содержания части кальция в виде CaF₂, т.е. содержание CaO не отражает общего содержания кальция.

н/о - не обнаружен данным методом анализа, содержание элемента ниже предела обнаружения, для фтора < 0,5%

Отдача первой порции ферросилиция не снизила существенно окисленность шлака (таблица 12), что также говорит о невозможности проведения десульфурации на данном этапе.

Таблица 13 – Химический состав шлака на АЦВ перед отдачей алюминия

№ плавки	Состав шлаковой фазы, %										
	S	Al ₂ O ₃	CaF ₂	CaO*	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
1	0,065	17,4	н/о	39,6	0,43	16,8	9,70	1,97	0,46	16,1	0,20
2	0,049	11,5	1,62	36,5	0,32	13,2	11,7	2,56	0,29	25,1	0,15
3	0,032	13,5	н/о	29,9	0,35	13,4	14,8	1,78	0,13	26,9	0,08
4	0,037	11,3	н/о	31,5	0,37	15,9	15,6	2,06	0,21	25,1	0,12
5	0,038	13,6	н/о	34,1	0,35	13,8	12,5	1,76	0,17	25,2	0,13
6	0,046	13,2	н/о	40,1	0,39	14,8	10,6	1,83	0,27	21,1	0,18

* - содержание CaO рассчитано с учётом содержания части кальция в виде CaF₂, т.е. содержание CaO не отражает общего содержания кальция.

н/о - не обнаружен данным методом анализа, содержание элемента ниже предела обнаружения, для фтора < 0,5%

После отдачи всей порции ферросилиция наблюдается снижение окисленности шлака примерно в два раза от исходного состояния перед АЦВ, но и этого не достаточно для проведения десульфурации металла (таблица 13).

Таблица 14 – Химический состав шлака на АЦВ перед отдачей на УДМ

№ плавки	Состав шлаковой фазы, %										
	S	Al ₂ O ₃	CaF ₂	CaO*	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0,058	16,0	н/о	34,5	0,30	17,7	11,5	1,97	0,24	22,5	0,13
3	0,068	18,8	1,62	31,4	0,40	15,4	17,1	1,50	0,14	18,7	0,07
4	0,055	16,5	н/о	34,3	0,35	15,1	15,6	1,52	0,22	18,8	0,11
5	0,065	18,8	1,30	35,5	0,39	14,1	13,2	1,43	0,16	19,8	0,12
6	0,053	21,1	н/о	36,6	0,28	8,80	14,7	1,23	0,25	18,1	0,13

* - содержание CaO рассчитано с учётом содержания части кальция в виде CaF₂, т.е. содержание CaO не отражает общего содержания кальция.

н/о - не обнаружен данным методом анализа, содержание элемента ниже предела обнаружения, для фтора < 0,5%

Содержание кремния и алюминия в конце обработки на уровне 3,0 и 1,0% соответственно (таблица 17 химического состава металла) явно способствуют снижению окисленности шлака в целом. Исследование изменения содержания серы в процессе обработки расплава на АЦВ будет проведено в работе ниже.

В таблице 15 представлены результаты химического анализа шлаков отобранных на УДМ перед началом обработки.

Таблица 15 – Химический состав шлака на УДМ перед обработкой

№ плавки	Состав шлаковой фазы, %										
	S	Al ₂ O ₃	CaF ₂	CaO*	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
1	0,13	23,8	н/о	38,1	0,33	14,7	10,0	1,39	0,295	13,6	0,15
2	0,10	27,1	н/о	39,2	0,22	6,50	11,3	1,32	0,188	15,6	0,09
3	0,06	20,6	1,32	29,8	0,37	11,7	18,3	1,41	0,125	19,6	0,08
4	0,07	16,3	н/о	30,1	0,42	16,0	20,7	1,55	0,177	19,7	0,10
5	0,08	25,1	н/о	36,3	0,34	12,7	13,1	1,04	0,131	13,8	0,09
6	0,07	24,8	н/о	37,8	0,36	8,99	11,5	1,04	0,162	15,5	0,12

* - содержание CaO рассчитано с учётом содержания части кальция в виде CaF₂, т.е. содержание CaO не отражает общего содержания кальция.

н/о - не обнаружен данным методом анализа, содержание элемента ниже предела обнаружения, для фтора < 0,5%

Из таблиц 14 и 15 (на этапе передачи сталеразливочного ковша от АЦВ до УДМ) можем наблюдать снижение окисленности шлака. Работа по оценке влияния времени передачи ковша от АЦВ до УДМ на окисленность шлака будет проведена ниже.

Первичные данные по содержанию составляющих в шлаке, в том числе Fe₂O₃ говорят о затруднении удаления серы из расплава на УДМ. Следовательно, было принято ошибочное мнение об исключении процесса десульфурации на УДМ и

необходимости удаления серы на более ранних переделах. Однако контроль химического состава шлака в конце ковшевой обработки на УДМ и после разливки металла на УНРС позволили сделать заключение о возможности проведения процесса десульфурации.

Таблица 16 – Химический состав шлака на УДМ перед отдачей на УНРС

№ плавки	Состав шлаковой фазы, %										
	S	Al ₂ O ₃	CaF ₂	CaO*	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
1	0,35	40,9	н/о	40,7	0,11	0,41	10,5	0,29	0,017	6,65	0,04
2	0,17	40,3	н/о	40,1	0,11	0,93	12,5	0,33	0,016	6,17	0,03
3	0,16	40,1	1,46	32,8	0,23	1,93	17,9	0,42	0,013	8,53	0,02
4	0,14	34,3	1,31	33,4	0,25	5,57	17,9	0,65	0,066	9,71	0,04
5	0,14	37,9	1,80	37,7	0,22	3,03	14,6	0,46	0,039	8,13	0,03
6	0,13	38,9	3,07	38,9	0,17	1,72	12,4	0,43	0,027	9,16	0,04

* - содержание CaO рассчитано с учётом содержания части кальция в виде CaF₂, т.е. содержание CaO не отражает общего содержания кальция.

н/о - не обнаружен данным методом анализа, содержание элемента ниже предела обнаружения, для фтора < 0,5%

Как видно из таблицы 16, низкие значения оксидов железа в совокупности с низкой окисленностью металла после АЦВ (не более 1 ppm) позволили сделать предположение о возможности удаления серы на этапе ковшевой обработки на УДМ. Необходимость контроля окисленности системы металл-шлак с целью проведения глубокой десульфурации озвучено на международной научной конференции имени академика А.М. Самарина [83].

В таблице 17 представлены результаты химического анализа расплава на этапе обработки Конвертер – УПК – АЦВ – УДМ – УНРС.

Таблица 17 – Химический состав металла в процессе производства ЭИС

№ плавки	Место отбора	C	Mn	Si	P	S	Al	Cr	Ni	Cu	Ti	N	V	Nb	Sn	B	Sb
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	повал. (конв.)	0,0320	0,057	-	0,0060	0,0034	-	0,009	0,005	0,006	-	-	-	-	-	-	-
	УПК 1 проба	0,0219	0,042	0,004	0,0040	0,0048	0,005	0,007	0,006	0,004	-	-	-	-	0,0325	-	-
	УПК посл. проба	0,0219	0,042	0,004	0,0040	0,0048	0,005	0,007	0,006	0,004	-	-	-	-	0,0325	-	-
	АЦВ обезугл.	0,0027	0,034	0,004	0,0030	0,0053	0,006	0,014	0,006	-	0,0014	0,0029	-	-	0,0334	-	-
	АЦВ посл. проба	0,0030	0,154	2,927	0,0070	0,0051	1,160	0,019	0,006	-	0,0014	0,0029	-	-	0,0351	-	-
	УДМ 1 проба	0,0025	0,173	3,033	0,0070	0,0035	0,969	0,022	0,006	0,008	0,0033	-	-	-	0,0340	-	-
	УДМ посл. проба	0,0029	0,183	3,104	0,0100	0,0021	1,121	0,024	0,006	0,008	0,0040	-	-	-	0,0341	-	-
	маркировочная	0,0033	0,185	3,092	0,0110	0,0033	1,093	0,026	0,006	0,008	0,0040	0,0030	0,0031	0,0010	0,0351	0,0003	-
2	повал. (конв.)	0,0319	0,066	-	0,0050	0,0030	-	0,009	0,005	0,006	-	-	-	-	-	-	-
	УПК 1 проба	0,0247	0,053	0,004	0,0040	0,0041	0,005	0,007	0,005	0,003	-	-	-	-	0,0314	-	-
	УПК посл. проба	0,0247	0,053	0,004	0,0040	0,0041	0,005	0,007	0,005	0,003	-	-	-	-	0,0314	-	-
	АЦВ обезугл.	0,0030	0,041	0,004	0,0020	0,0041	0,005	0,009	0,005	-	0,0012	0,0024	-	-	0,0311	-	-
	АЦВ посл. проба	0,0035	0,151	2,982	0,0060	0,0039	1,125	0,014	0,005	-	0,0012	0,0024	-	-	0,0330	-	-
	УДМ 1 проба	0,0029	0,161	3,040	0,0060	0,0025	1,004	0,015	0,005	0,008	-	-	-	-	0,0314	-	-
	УДМ посл. проба	0,0034	0,169	3,113	0,0070	0,0017	1,147	0,017	0,005	0,008	-	-	-	-	0,0327	-	-
	маркировочная	0,0033	0,173	3,058	0,0070	0,0018	1,111	0,019	0,005	0,008	0,0027	0,0030	0,0020	0,0040	0,0335	0,0002	
3	повал. (конв.)	0,0312	0,047	-	0,0050	0,0030	-	0,008	0,005	0,007	-	-	-	-	-	-	-
	УПК 1 проба	0,0263	0,036	0,004	0,0030	0,0045	0,006	0,006	0,006	0,004	-	-	-	-	0,0337	-	-
	УПК посл. проба	0,0263	0,036	0,004	0,0030	0,0045	0,006	0,006	0,006	0,004	-	-	-	-	0,0337	-	-
	АЦВ обезугл.	0,0031	0,026	0,004	0,0020	0,0041	0,007	0,009	0,006	-	-	0,0027	-	-	0,0341	-	-
	АЦВ посл. проба	0,0034	0,148	2,920	0,0040	0,0045	1,192	0,014	0,006	-	-	0,0027	-	-	0,0356	-	-
	УДМ 1 проба	0,0027	0,150	2,962	0,0040	0,0035	1,114	0,015	0,005	0,009	0,0022	-	-	-	0,0345	-	-
	УДМ посл. проба	0,0037	0,155	3,045	0,0050	0,0027	1,119	0,017	0,005	0,009	0,0022	-	-	-	0,0351	-	-
	маркировочная	0,0033	0,160	2,989	0,0060	0,0023	1,117	0,018	0,006	0,009	0,0018	0,0030	0,0020	0,0040	0,0356	0,0002	

№ плавки	Место отбора	C	Mn	Si	P	S	Al	Cr	Ni	Cu	Ti	N	V	Nb	Sn	B	Sb
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
4	повал. (конв.)	0,0363	0,051	-	0,0050	0,0032	-	0,009	0,005	0,008	-	-	-	-	-	-	-
	УПК 1 проба	0,0250	0,040	0,004	0,0030	0,0045	0,006	0,007	0,006	0,005	-	-	-	-	0,0331	-	-
	УПК посл. проба	0,0250	0,040	0,004	0,0030	0,0045	0,006	0,007	0,006	0,005	-	-	-	-	0,0331	-	-
	АЦВ обезугл.	0,0029	0,028	0,004	0,0020	0,0045	0,005	0,009	0,006	-	-	0,0022	-	-	0,0328	-	-
	АЦВ посл. проба	0,0034	0,143	2,844	0,0050	0,0045	1,127	0,014	0,006	-	-	0,0022	-	-	0,0346	-	-
	УДМ 1 проба	0,0028	0,144	2,871	0,0050	0,0039	1,081	0,015	0,006	0,009	0,0015	-	-	-	0,0337	-	-
	УДМ посл. проба	0,0034	0,152	3,059	0,0060	0,0029	1,129	0,017	0,006	0,011	0,0020	-	-	-	0,0348	-	-
маркировочная	0,0030	0,154	3,026	0,0060	0,0025	1,105	0,018	0,006	0,011	0,0019	0,0030	0,0018	0,0043	0,0352	0,0002	-	
5	повал. (конв.)	0,0330	0,056	-	0,0060	0,0041	-	0,010	0,007	0,008	-	-	-	-	-	-	-
	УПК 1 проба	0,0264	0,042	0,004	0,0040	0,0041	0,005	0,007	0,008	0,005	-	-	-	-	-	-	-
	УПК посл. проба	0,0264	0,042	0,004	0,0040	0,0041	0,005	0,007	0,008	0,005	-	-	-	-	-	-	-
	АЦВ обезугл.	0,0034	0,146	2,949	0,0060	0,0041	1,182	0,017	0,006	-	0,0011	0,0026	-	-	-	-	-
	АЦВ посл. проба	0,0034	0,146	2,949	0,0060	0,0041	1,182	0,017	0,006	-	0,0011	0,0026	-	-	-	-	-
	УДМ 1 проба	0,0021	0,033	0,004	0,0030	0,0045	0,006	0,011	0,008	0,005	0,0020	-	-	-	-	-	0,0270
	УДМ посл. проба	0,0034	0,158	2,992	0,0070	0,0021	1,119	0,021	0,006	0,009	0,0027	-	-	-	-	-	0,0276
маркировочная	0,0040	0,161	2,971	0,0070	0,0019	1,110	0,021	0,008	0,009	0,0020	0,0030	0,0020	0,0040	-	0,0002	0,0278	
6	повал. (конв.)	0,0282	0,055	-	0,0060	0,0032	-	0,009	0,005	0,006	-	-	-	-	-	-	-
	УПК 1 проба	0,0240	0,039	0,004	0,0030	0,0029	0,005	0,004	0,006	0,004	-	-	-	-	-	-	-
	УПК посл. проба	0,0240	0,039	0,004	0,0030	0,0029	0,005	0,004	0,006	0,004	-	-	-	-	-	-	-
	АЦВ обезугл.	0,0028	0,028	0,005	0,0020	0,0018	0,007	0,008	0,006	-	0,0013	0,0037	-	-	-	-	-
	АЦВ посл. проба	0,0034	0,149	2,807	0,0050	0,0027	1,159	0,014	0,006	-	0,0013	0,0037	-	-	-	-	-
	УДМ 1 проба	0,0033	0,164	2,873	0,0070	0,0017	1,001	0,018	0,006	0,005	0,0027	-	-	-	-	-	0,0275
	УДМ посл. проба	0,0034	0,167	3,092	0,0070	0,0015	1,132	0,019	0,006	0,006	0,0027	-	-	-	-	-	0,0293
маркировочная	0,0040	0,168	2,968	0,0070	0,0017	1,084	0,019	0,006	0,006	0,0030	0,0030	0,0020	0,0040	-	0,0002	0,0295	

На основе обобщения результатов литературных данных для проведения десульфурации металла [84 – 87], проведенной кампании производства ЭИС 4-й группы легирования с отбором проб шлаковой фазы и металла, оценки технологических факторов, оказывающих влияние на уровень содержания серы на всех этапах обработки в Конвертерном цехе № 1 ПАО «НЛМК», построена причинно-следственная схема влияния на содержание серы в готовом металле (рис. 17).

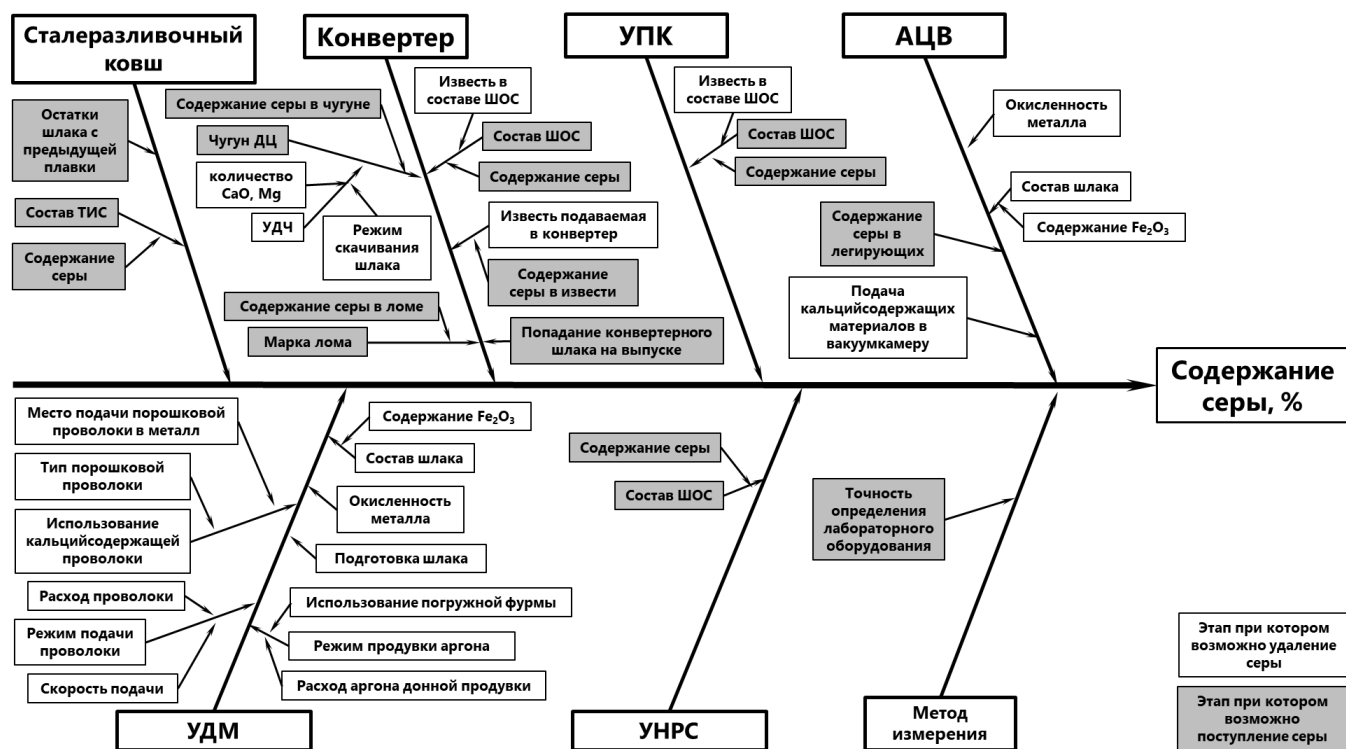


Рисунок 17 – Причинно-следственная схема влияния технологических приемов и режимов обработки в конвертерном производстве на содержание серы в маркировочной пробе

Таблица 18 – Основные факторы, оказывающие влияние на удаление и поступление серы, по технологическим агрегатам/участкам КЦ

Копровый цех	- чистота используемого лома; - чистота загрузочных лотков; - недопущение смешения с ломом других сортов.
Конвертер	- использование извести в конвертере; - содержание серы в чугуне; - марка и чистота используемого лома; - попадание конвертерного шлака в сталеразливочный ковш на выпуске металла.
УПК	- содержание серы в шлакообразующих.
АЦВ	- окисленность металла и шлака; - содержание серы в присаживаемых ферросплавах.
УДМ	- содержание серы в присаживаемых ферросплавах для долегиrowания.
УНРС	- выдержка металла в сталеразливочном ковше под шлаком.

Требуемое содержание серы в условиях ПАО «НЛМК» возможно достигнуть, как было отмечено ранее, на установке доводки металла. Рис. 18 демонстрирует существующую схему процесса обработки на УДМ.

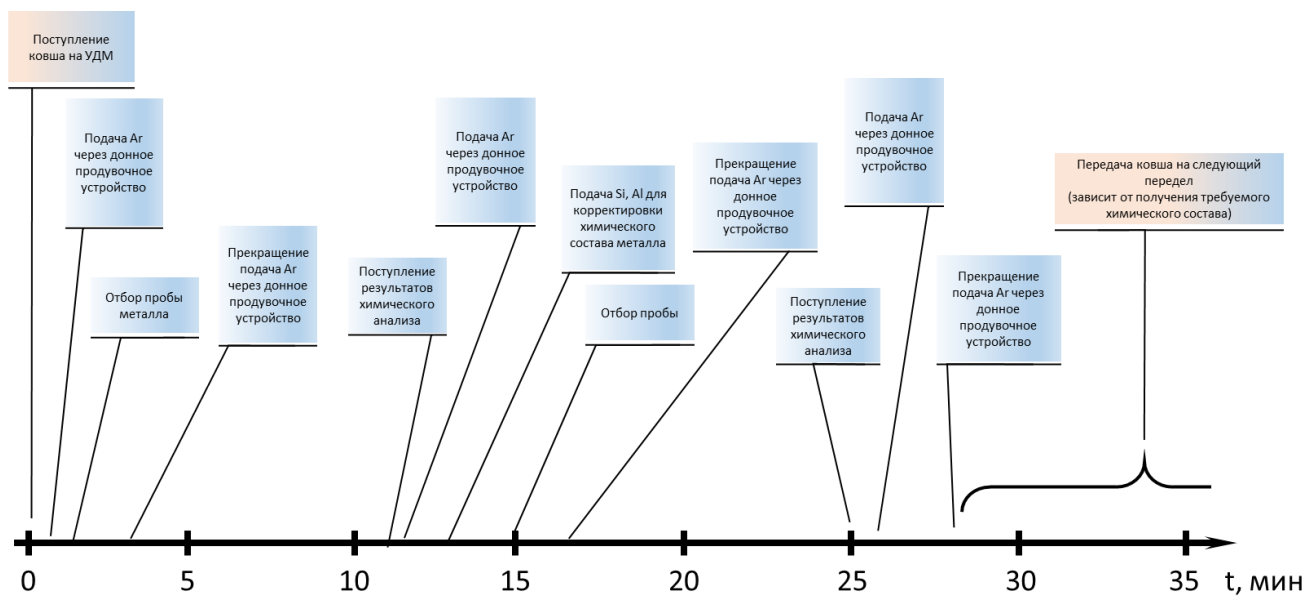


Рисунок 18 – Схема процесса обработки ЭИС на УДМ КЦ-1 по действующей нормативной документации (НД)

В ходе работы будут определены оптимальные технологические режимы

обработки расплава, обеспечивающие целевое содержание серы, разработке технологических рекомендаций и результатам их опробования с целью получения ЭИС 4-й группы легирования в условиях КЦ-1 ПАО «НЛМК» с содержанием серы не более 0,002% в маркировочной пробе.

Выводы к разделу

1. Представленные результаты анализа показывают, что достигнутый уровень по содержанию вредных примесей, таких как углерод и сера в готовой стали характеризуются не стабильностью технологического процесса. Разброс значений полученных содержаний по углероду и сере варьируется от 0,0023 до 0,0064% и от 0,0007 до 0,0048% соответственно.
2. Стабильность результатов по содержанию вредных примесей (С и S) может зависеть от различных факторов, анализ влияния на режим рафинирования которых входит в основные задачи следующего раздела.

4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЛУБОКОГО ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ И ДЕСУЛЬФУРАЦИИ РАСПЛАВА

4.1. Термодинамическое обоснование возможности получения низких значений содержания углерода на имеющемся оборудовании в ПАО «НЛМК»

Ниже приведены теоретические расчеты возможности получения содержания углерода менее 0,002% на существующем оборудовании АЦВ КЦ-1.

Определим термодинамически обоснованную глубину обезуглероживания металлического расплава при циркуляционном вакуумировании металла на основе реакций (1), (2).

Для оценки предельного содержания углерода воспользуемся конкретными данными промышленных плавов, а именно:

- количество растворенного кислорода в среднем 0,051 % (на ряде плавов доходит до 0,073 %);
- остаточное давление в камере $P_{\text{ост}} = 2 \cdot 10^{-3}$ атм.;
- примем конечную температуру металла 1600 °С.

Как показывают результаты ранее проведенных исследований процесс окисления углерода, особенно при низких его содержаниях в расплаве, описывается одновременно двумя реакциями – окисление до оксида и диоксида углерода, о чем также отмечено в литературном обзоре (реакции (1), (2)). В данной работе для анализа процесса обезуглероживания аналогично воспользуемся этим подходом.

Из вышеприведенных реакций определим парциальные давления оксида и диоксида углерода, и примем их суммарное парциальное давление равному остаточному давлению в вакуумной камере:

$$P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = K_1[\text{C}] \cdot [\text{O}] + K_2[\text{C}] \cdot [\text{O}]^2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ атм} \quad (12)$$

$$[C] = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{K_1 \cdot [O] + K_2 \cdot [O]^2} \quad (13)$$

Решение уравнения (13) показало, что минимальное, термодинамически обоснованное, содержание углерода в металле на выходе из вакууматора может составлять около $4,9 \cdot 10^{-5} \%$.

На рис. 19 представлен анализ получаемого углерода по окончании этапа обезуглероживания на действующем агрегате циркуляционного вакуумирования.

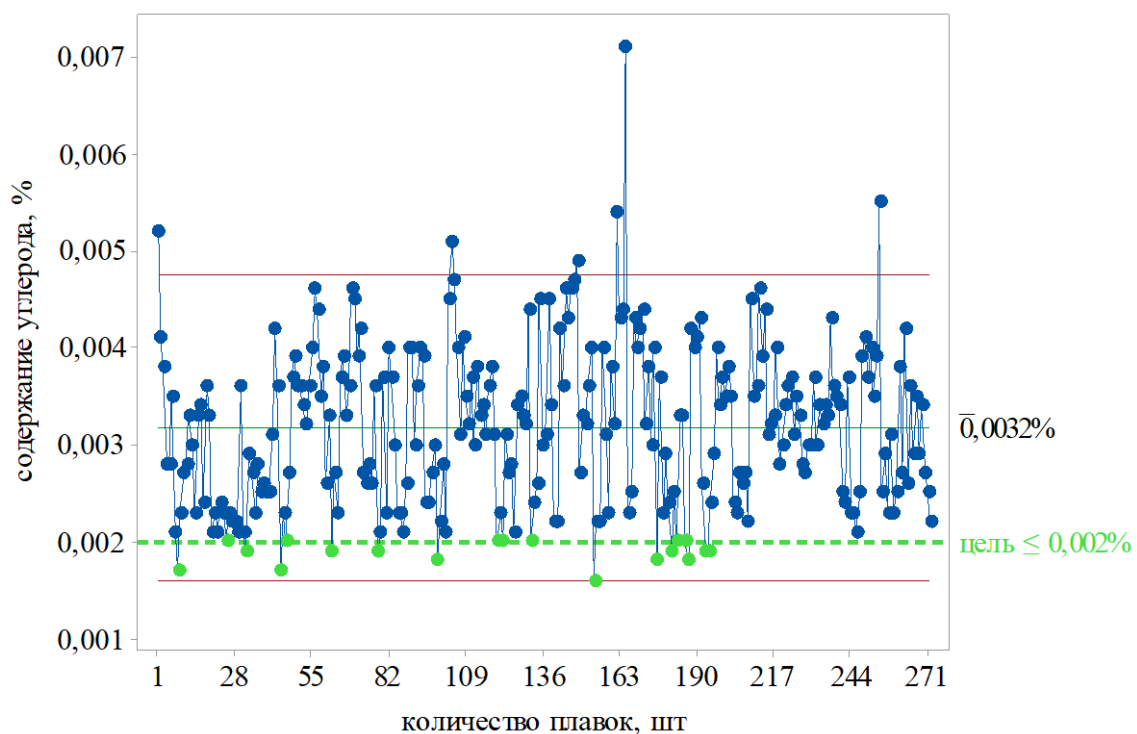


Рисунок 19 – Изменение содержания углерода после этапа обезуглероживания на АЦВ

Как видно из рис. 19 (зеленые точки) возникают моменты, когда содержание углерода по окончании этапа обезуглероживания составляет менее 0,002% несмотря на их малое количество (6,6% от общего суммы).

Из этого можно предположить, что начальная окисленность металла и глубина вакуума действующей АЦВ достаточны для проведения глубокого обезуглероживания. Но приведенные расчеты не учитывают дополнительных

источников поступления углерода из гарнисажа стен вакууматора от предыдущих плавов, футеровки ковша, легирующих и т. д. Проверка влияния данных факторов запланирована в ходе экспериментальных исследований.

В лабораторных условиях СТИ НИТУ «МИСиС» проведены экспериментальные исследования возможности и глубины обезуглероживания металла за счет вакуум-кислородного рафинирования расплава в вакуумной индукционной печи массой 15 ÷ 20 кг (рис. 20).



Рисунок 20 – Вакуумная индукционная печь

В ходе эксперимента на лабораторной установке имитировали режимы действующего АЦВ КЦ-1 (начальная температура металла, глубина вакуума, окисленность металла перед обезуглероживанием, время обезуглероживания).

После расплавления исходного металла на расплав загружали 100÷150 г окисленных окатышей, содержащих 95 ÷ 98% оксидов железа. Температура металла составляла 1600 ÷ 1620 °С. Далее в вакуумно-индукционную печь герметизировали и доводили остаточное давление в камере до $1 \cdot 10^{-3}$ атм. Металлический расплав вакуумировали по следующему режиму: на первом этапе в течение 4÷6 мин снижали остаточное давление в камере с атмосферного до $1 \cdot 10^{-3}$ атм., исключая активное кипение металлического расплава. На втором этапе при спокойном кипении расплава и остаточном давлении около $1 \cdot 10^{-3}$ атм. ванну

выдерживали в течение $10 \div 20$ мин. Температуру металла поддерживали в пределах $1580 \div 1610$ °С.

Содержание углерода в металле после вакуумного обезуглероживания составляло: при длительности вакуумирования 10 мин – $0,010 \div 0,005\%$, при вакуумировании около 20 мин – $0,002 \div 0,003\%$.

Результаты проведенных лабораторных экспериментов показали, что использование параметров и условий близких к действующему АЦВ КЦ-1 позволяют достичь содержания углерода при обезуглероживании в вакуумно-индукционной печи $0,002\%$ за период обработки 20 минут. Это является дополнительным подтверждением возможности получения требуемого уровня массовой доли С на действующем оборудовании АЦВ КЦ-1.

4.2. Многофакторный регрессионный анализ (МРА) для определения значимости различных факторов на достижение требуемого содержания углерода в металле

С целью определения значимости и степени влияния параметров на процесс глубокого обезуглероживания на АЦВ проведен многомерный регрессионный анализ (МРА), для выполнения которого сформирован массив исходных данных (база) о режимах обработки плавок ЭИС 3, 4-й групп легирования на АЦВ КЦ-1 по существующей технологии (рис. 12).

Методика определения значимости и степени влияния параметров заключается в следующем: в базу данных включены результаты химического анализа содержания углерода после этапа обезуглероживания, которые принимаются за Y - искомое, вычисляемое, предсказываемое значение функции, за x принимается фактическое непрерывное значение, при чем, в нашем случае в качестве x -ов принимаются технологические параметры, которые фиксируются до и во время технологического этапа обезуглероживания.

Построение многофакторной модели может быть линейной (14) и нелинейной (15):

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^p b_j x_j, \quad (14)$$

$$y = c_0 + c_1 x_1 + c_2 x_2 + \dots + c_j x_j + \dots + c_p x_p + c_{11} x_1^2 + c_{22} x_2^2 + \dots + c_{jj} x_j^2 + \dots + c_{pp} x_p^2 + c_{12} x_1 x_2 + c_{13} x_1 x_3 + \dots, \quad (15)$$

где b_0, c_0 - свободные члены уравнения; b_j, c_j - коэффициенты модели ($j = 1, \dots, p$ - число факторов).

МРА позволяет максимально просто и с достаточной долей достоверности найти по данным количества опытов (N) статистические оценки влияния параметров на процесс получения требуемого содержания углерода после этапа обезуглероживания. Значимость того или иного параметра оценивается путем проверки гипотезы о их соответствии нулевой гипотезе ($P\text{-Value} > 0,05$), когда отсутствует разница между сравниваемыми значениями (например, между средними двух сравниваемых массивов данных), либо соответствие альтернативной гипотезе ($P\text{-Value} \leq 0,05$), когда существует разница между сравниваемыми значениями (например, те же средние значения двух сравниваемых массивов). Адекватность модели оценивалась по величине коэффициента детерминации (R^2), которая показывает какая доля полученных результатов (Y) объясняется влиянием независимых переменных (x -ми). Коэффициент детерминации изменяется в диапазоне от $-\infty$ до 1. Если он равен 1, это соответствует идеальной модели, когда найдены все влияющие факторы, с математической точки зрения все точки наблюдений лежат точно на линии регрессии, т. е. сумма квадратов их отклонений равна 0. Если коэффициент детерминации равен 0, это означает, что связь между переменными регрессионной модели отсутствует, ни один из параметров не влияет на Y .

Для построения модели использовались все независимые переменные (x -ы), которые фиксировались за время обработки расплава на агрегате циркуляционного вакуумирования:

- температура расплава перед обработкой на АЦВ, °С;
- окисленность расплава перед обработкой на АЦВ, ppm;
- содержание углерода в металле перед обработкой на АЦВ, %;
- уровень шлака в сталеразливочном ковше перед обработкой, мм;
- масса расплава в сталеразливочном ковше, т;
- бригада обработки полупродукта на АЦВ;
- минимальное остаточное давление в вакуумной камере на этапе обезуглероживания, mbar;
- продолжительность обезуглероживания, мин.;
- продолжительность подачи транспортирующего газа с расходом 80 м³/час, мин. (26,67 м³/20 мин);
- продолжительность подачи транспортирующего газа с расходом 140 м³/час, мин. (46,67 м³/20 мин);
- объем подаваемого кислорода во время этапа обезуглероживания, м³;
- расход кислорода во время этапа обезуглероживания, м³/час;
- продолжительность продувки кислородом, мин.

Для проведения МРА накладываются определенные условия, отражающие особенности МРА. Наиболее существенные из них приведем ниже [88].

1. Число наблюдений должно быть в 30 раз больше числа неизвестных факторов. Для исследований была сформирована база, состоящая из 271 плавки.
2. Диапазон изменения каждого независимого фактора должен быть максимальным за установленный период исследования.
3. Оценка коэффициентов определяется по методу наименьших квадратов (МНК).

4. График остатков для модели должен иметь нормальное распределение (что подтвердит правильность выбора вида математической модели для описания закономерной составляющей случайного процесса).

5. Наблюдения по каждому фактору стохастически независимы.

После проверки выполнения вышеуказанных условий при помощи программного продукта Minitab18 провели корреляционный анализ, в ходе которого выделена совокупность статистически некоррелируемых факторов, которые использовали для построения модели поведения содержания углерода после этапа обезуглероживания на АЦВ КЦ-1.

Результаты сравнительного анализа оценок адекватности линейных и нелинейных математических моделей показали их значительное различие. Оценки нелинейных моделей выше, поэтому линейные модели в данной работе не приводятся.

Результаты регрессионного анализа показали наличие статистически значимой связи содержания углерода после этапа обезуглероживания со следующими факторами (таблица 19).

Таблица 19 – Статистические оценки значимости связи факторов с содержанием углерода и адекватности уравнений регрессии

			P-Value
t°C			0,000
a ₀			0,005
X140			0,016
X80			0,000
факт			0,024
t°C * a ₀			0,004
t°C * факт			0,029
a ₀ * факт			0,016
X80 * факт			0,029
t°C * a ₀ * факт			0,018
	R-Sq	R-Sq (adj)	R-Sq (pred)
	30,93%	28,81%	26,64%

где t°C – температура металла перед началом обработки, °C;

a_o – окисленность металла перед обработкой, ppm;

X80, X140 – продолжительность подачи лифт-газа с расходом 80, 140 м³/ч соответственно, мин.

По значению P-Value распределили вышеуказанные технологические факторы по убыванию их степени влияния на поведение углерода:

- температура металла перед началом обработки;
- продолжительность подачи лифт-газа в минутах с расходом 80 м³/ч;
- окисленность металла перед обработкой;
- продолжительность подачи лифт-газа в минутах с расходом 140 м³/ч;
- факт подачи кислорода (1 – кислород подавался, 0 – кислород не подавался).

Поскольку один из факторов является дискретным (факт подачи кислорода), в связи с этим построили две регрессионные модели для случаев с подачей кислорода «1» и без «0».

Следует обратить внимание на следующее, что требуемую температуру металла перед началом вакуумирования возможно обеспечить на этапе обработки на УПК, окисленность металла перед обработкой (повысить, если потребуется) не представляется возможным. По приходу сталеразливочного ковша на АЦВ данные параметры изменить уже нельзя, поэтому отнесем их к неуправляемым параметрам применительно к началу вакуумирования. Такие факторы, как продолжительность подачи лифт-газа в минутах с расходом 80 м³/ч и 140 м³/ч, факт подачи кислорода возможно изменять в процессе вакуумирования, следовательно, отнесем их к управляемым параметрам технологического процесса обезуглероживания.

Оптимальные формы регрессионных зависимостей содержания углерода после этапа обезуглероживания на АЦВ КЦ-1 (C₀₆) от технологических величин, на основе полученной модели, с применением продукта Minitab18, приведены ниже:

факт

$$0 \quad C_{об} = -0,0508 + 0,000033 * t^{\circ}C + 0,000062 * a_o + 0,000062 * X140 + 0,000129 * X80 - 4,04 \cdot 10^{-8} * t^{\circ}C * a_o \quad (16)$$

$$1 \quad C_{об} = 0,0373 - 0,000020 * t^{\circ}C - 0,000119 * a_o + 0,000062 * X140 - 0,000064 * X80 + 7,0 \cdot 10^{-8} * t^{\circ}C * a_o \quad (17)$$

Оценка адекватности моделей (16), (17) составляет $R^2 = 0,31$ (30,93%), что согласно шкалы Чеддока [89] свидетельствует о наличии умеренной связи между зависимой и объясняющими переменными. Поэтому (16), (17) возможно использовать для поиска диапазонов изменения факторов, включенных в модели, с позиции получения $C \leq 0,002\%$. Помимо этого, величина коэффициента детерминации (менее 1,0%) указывает на то, что существуют возможные параметры, которые в процессе обезуглероживания не фиксируются и не учитываются, например, вес металла в вакуумной камере, высота подъема металла в период вакуумирования с целью оценки реакционной площади и т. д.

В таблице 20 представлены диапазоны изменения параметров, которые учитывались в модели.

Таблица 20 – Диапазон изменения фактических данных в модели МРА

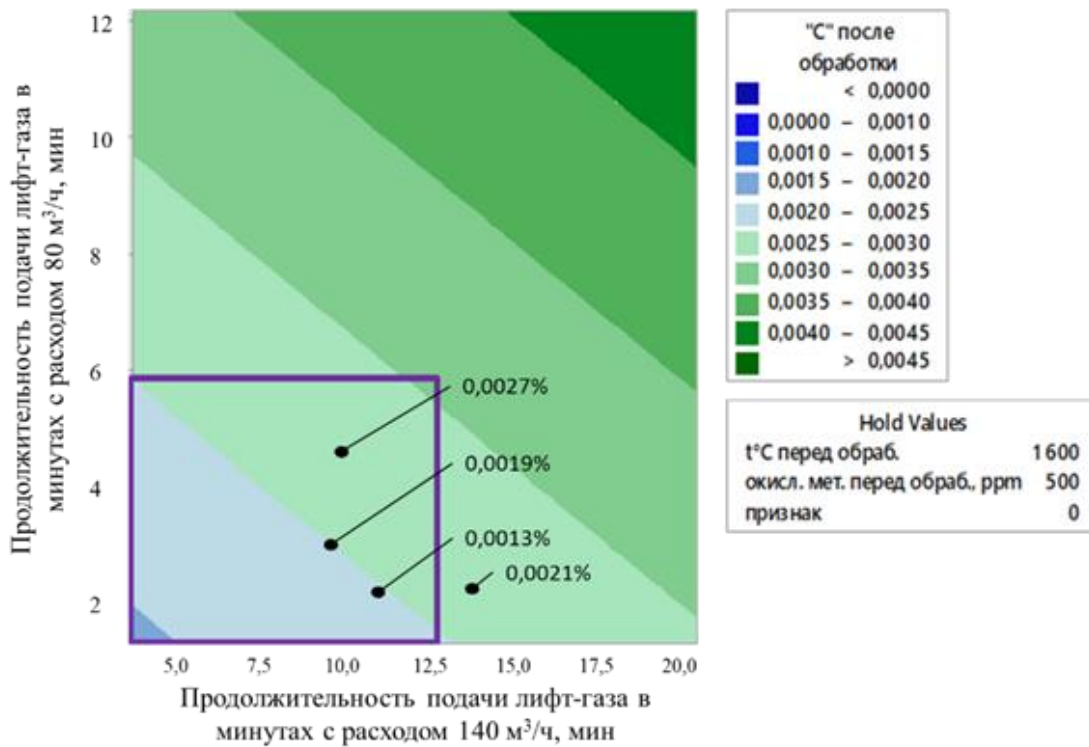
Параметр	факт подачи кислорода	
	0	1
t, °C	1561 – 1683	1547 – 1681
a _o , ppm	318,5 – 994,2	340,2 – 792,9
X140, мин	3,61 – 20,23	7,31 – 17,94
X80, мин	1,29 – 12,18	2,28 – 10,08

В ходе расчетов установлено, что для обеспечения содержания углерода по окончании этапа обезуглероживания на уровне менее 0,002% оптимальными диапазонами параметров являются:

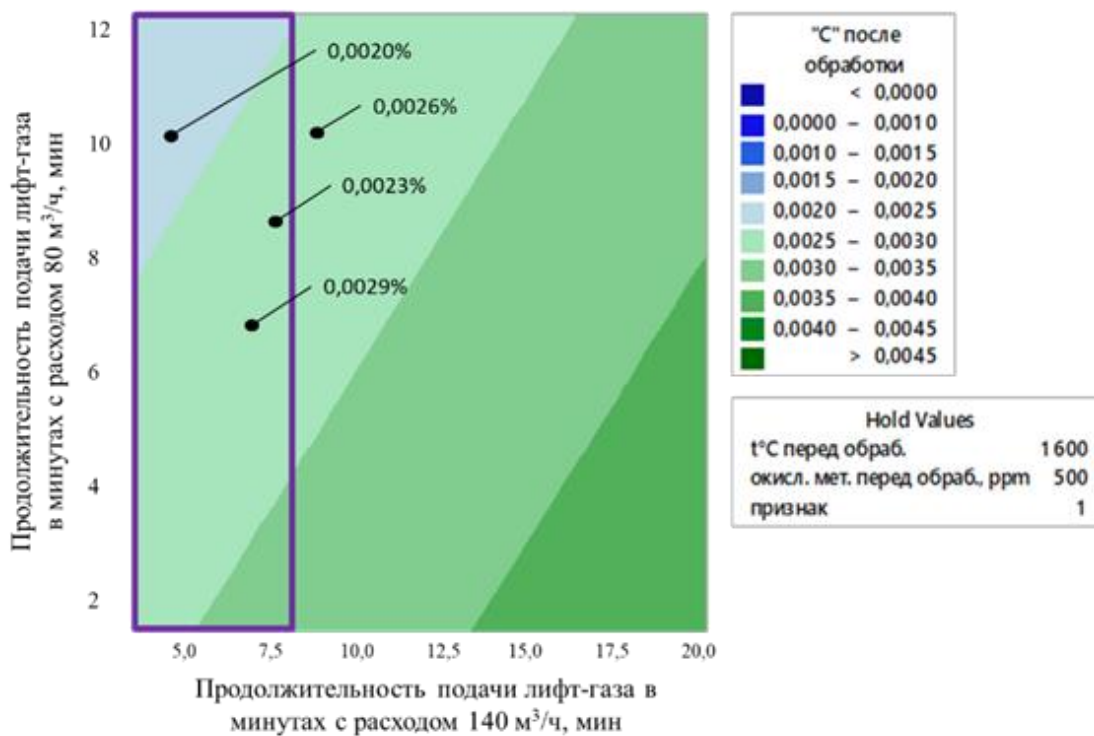
- температура металла перед обработкой на АЦВ – 1580 ÷ 1620°C;
- окисленность металла перед обработкой расплава – 500 ÷ 700 ppm;

- без использования кислорода: подача транспортирующего газа при расходе 80 м³/ч необходимо поддерживать на уровне 12,5 минут, при расходе 140 м³/ч на уровне 6 минут.

- с использованием кислорода: подача транспортирующего газа при расходе 80 м³/ч необходимо поддерживать на уровне 7,5 минут, при расходе 140 м³/ч на уровне 12 минут (рис. 21).



а) 0 – без подачи кислорода



б) 1 – с подачей кислорода

Рисунок 21 – Графическое изображение режима подачи транспортирующего газа на этапе обезуглероживания

Таким образом, многомерный регрессионный анализ показал, что одним из существенных факторов, оказывающих влияние на содержание углерода по окончании этапа обезуглероживания, является расход транспортирующего газа.

Для подтверждения данной гипотезы выплавлены плавки ЭИС по опытному режиму подачи лифт-газа на АЦВ с минимальным расходом транспортирующего газа на всем протяжении обезуглероживания.

Результаты сравнительного анализа содержания углерода на опытной выборке плавок после этапа обезуглероживания, обработанных по режимам в соответствии с действующей НД (с расходом 80 м³/ч в начальный период и переводом на 4 – 5 минуте на расход лифт-газа 140 м³/ч по достижении разрежения в вакуумкамере не более 2,0 мбар (2,0·10² Па)) и опытному режиму 1 (подача лифт-газа с расходом 80 м³/ч на протяжении всего процесса обезуглероживания) представлено на рис. 22.

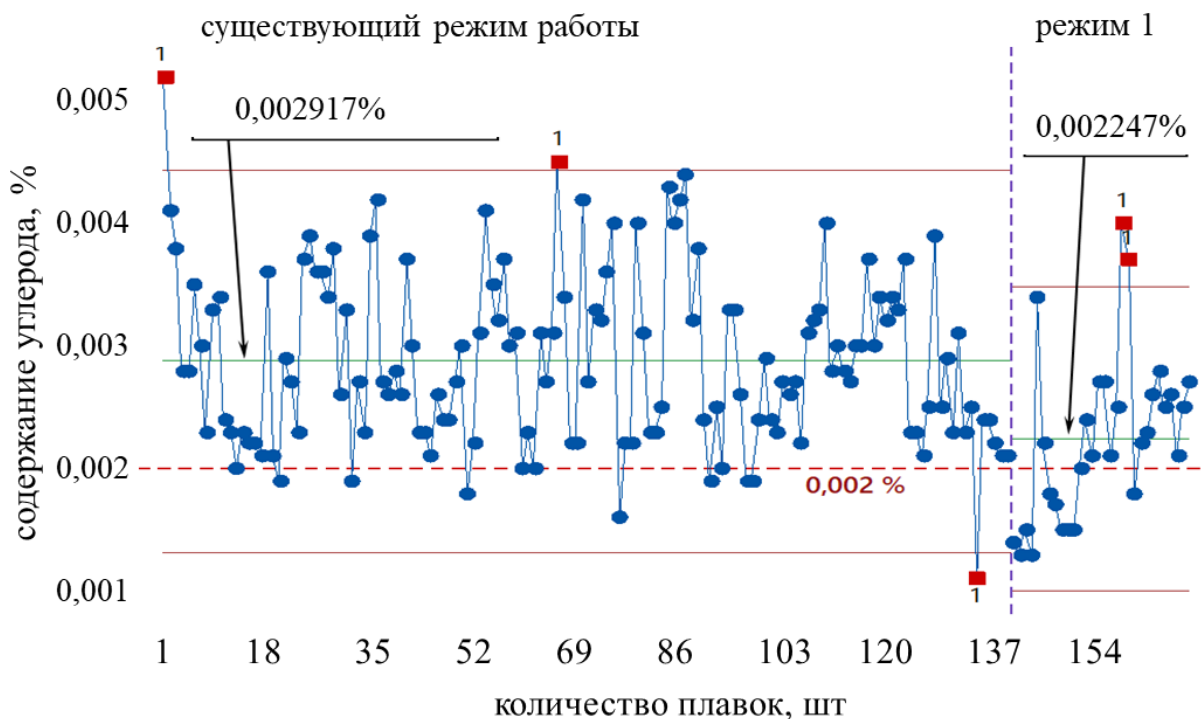


Рисунок 22 – Сравнение режимов технологии работы по существующему режиму и режиму 1 (с расходом транспортирующего газа 80 м³/ч) на опытной выборке плавов

Как видно из рис. 22, среднее содержание углерода в стали, обработанной по опытному режиму, ниже, чем по режиму в соответствии с НД и составляет 0,002247% ($\pm 0,00124\%$) против 0,002917% ($\pm 0,00157\%$). Результаты статистического анализа подтверждают правильность выбранного режима обезуглероживания на АЦВ, а именно можно утверждать, что опытный режим (подача лифт-газа с расходом 80 м³/ч на протяжении всего процесса обезуглероживания) позволяет получить более низкие значения содержания углерода в отличие от существующего режима в соответствии с НД. Проверка средних содержаний углерода двух массивов данных (по опытному и существующему режимам обезуглероживания) подтвердили статистическое различие, поскольку $P\text{-Value} \leq 0,05$ (рис. 23).

Null hypothesis	$H_0: \eta_1 - \eta_2 = 0$	
Alternative hypothesis	$H_1: \eta_1 - \eta_2 \neq 0$	
Method	W-Value	P-Value
Not adjusted for ties	12003,50	0,000
Adjusted for ties	12003,50	0,000

Рисунок 23 – Статистическая проверка различий в среднем содержании углерода после этапа обезуглероживания по опытному и существующему режимам

При этом разброс содержания углерода в плавках обработанных по опытному режиму по сравнению с существующим не изменился (рис. 22), так как P-Value > 0,05 (рис. 24).

	Test	
Method	Statistic	P-Value
Multiple comparisons	—	0,703
Levene	0,07	0,796

Рисунок 24 – Статистическая проверка разброса содержания углерода после этапа обезуглероживания по опытному и существующему режимам

По итогам проведения опытных плавков 63,3% значений превышают целевое (0,002%), что говорит о необходимости проведения дополнительных исследований.

4.3. Влияние гидродинамических параметров вакууматора на достижение конечного углерода в металле. Оценка влияния интенсивности циркуляции на скорость обезуглероживания расплава

При рассмотрении путей интенсификации процесса обезуглероживания следует учитывать режим истечения лифт-газа. Известно, что процесс удаления углерода из расплава осуществляется эффективнее, когда режим истечения лифт-газа приближен к пузырьковому. В связи с этим провели сравнительный расчет структуры газового потока для случаев с минимально возможной подачей лифт-газа (80 м³/ч) и максимально используемому режиму при обработке стали (140 м³/ч):

- внутренний диаметр впускного патрубка АЦВ КЦ-1 – 60 см ($d_{\text{впуск}} = 0,6$ м);
- минимальный расход Ar – 80 м³/ч = 1,33 м³/мин;
- количество поданного Ar составляет $9 \cdot 10^{-3}$ м³/т·мин (при расчетном весе металла в сталеразливочном ковше 150 т);
- средний расход Ar – 100 м³/ч = 1,67 м³/мин;
- максимальный расход Ar – 140 м³/ч = 2,33 м³/мин, что соответствует 0,016 м³/т·мин;

Тогда при $d_{\text{впуск}} = 0,6$ м площадь внутреннего среза патрубка: $S = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{3,14 \cdot 0,6^2}{4} = 0,28$ м².

Расход Ar на единицу площади всасывающего патрубка:

- $q_{\text{Ar}(80)} = \frac{Q}{S} = \frac{1333 \text{ л/мин}}{0,28 \text{ м}^2} = 4761 \text{ л/мин} \cdot \text{м}^2 = 4,76 \text{ м}^3/\text{мин} \cdot \text{м}^2$;
- $q_{\text{Ar}(100)} = \frac{Q}{S} = \frac{1667 \text{ л/мин}}{0,28 \text{ м}^2} = 5953 \text{ л/мин} \cdot \text{м}^2 = 5,95 \text{ м}^3/\text{мин} \cdot \text{м}^2$;
- $q_{\text{Ar}(140)} = \frac{Q}{S} = \frac{2333 \text{ л/мин}}{0,28 \text{ м}^2} = 8332 \text{ л/мин} \cdot \text{м}^2 = 8,33 \text{ м}^3/\text{мин} \cdot \text{м}^2$.

Оценим расход газа на 1 фурму (при наличии 12 фурм):

- при Ar 80 м³/ч: $\frac{1333 \text{ л/мин}}{12 \text{ фурм}} = 111 \text{ л/мин} \cdot \text{фурма} = 0,111 \text{ м}^3/\text{мин} \cdot \text{фурма} = 0,00185 \text{ м}^3/\text{с} \cdot \text{фурма}$;

- при Ar 100 м³/ч: $\frac{1667 \text{ л/мин}}{12 \text{ фурм}} = 139 \text{ л/мин} \cdot \text{фурма} = 0,139 \text{ м}^3/\text{мин} \cdot \text{фурма} = 0,00232 \text{ м}^3/\text{с} \cdot \text{фурма};$

- при Ar 140 м³/ч: $\frac{2333 \text{ л/мин}}{12 \text{ фурм}} = 194 \text{ л/мин} \cdot \text{фурма} = 0,194 \text{ м}^3/\text{мин} \cdot \text{фурма} = 0,00323 \text{ м}^3/\text{с} \cdot \text{фурма}.$

При внутреннем диаметре аргонопровода 6 мм, d = 0,006 м площадь сечения составит:

$$S_{\text{фурм}} = \frac{3,14 \cdot 0,006^2}{4} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2.$$

Оценим скорость истечения газа через 1 фурму:

- при расходе Ar 80 м³/ч: $w_{80} = \frac{0,111 \text{ м}^3/\text{мин}}{2,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2} = 3964 \text{ м/мин} = 66 \text{ м/с};$

- при расходе Ar 100 м³/ч: $w_{100} = \frac{0,139 \text{ м}^3/\text{мин}}{2,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2} = 4964 \text{ м/мин} = 83 \text{ м/с};$

- при расходе Ar 140 м³/ч: $w_{140} = \frac{0,194 \text{ м}^3/\text{мин}}{2,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2} = 6929 \text{ м/мин} = 115 \text{ м/с}.$

Данные скорости истечения меньше скорости звука (320 м/с).

Результаты показали, что скорость истечения газовой фазы в жидкую при минимально возможной подачей лифт-газа, средней и максимально используемому режиму составляет 66 м/с, 83 м/с и 115 м/с соответственно. Далее с использованием таблицы 21 «Критерия перехода от пузырькового к струйному режиму истечения» определена структура газового потока для всех режимов [90].

Таблица 21 – Критерии перехода от пузырькового к струйному режиму истечения

Критерий изменения характера истечения	Значения критерия, граничного условия истечения пузырькового режима "А"	Значения критерия, граничного условия истечения пузырькового режима к струйному "Б"	Значения критерия, граничного условия истечения струйного режима к факельному "В"	Значения критерия, граничного условия истечения факельного режима к режиму пробоя "Г"
Скорость истечения газа на срезе сопла w ₀ , м/с	30	60	90	120

Как видно из таблицы 21 для опытного режима при расходе лифт-газа $80 \text{ м}^3/\text{ч}$ и скорости истечения газовой фазы 66 м/с соответствует переходной режим (от струйного к факельному режиму «Б» - «В») истечения газового потока (рис. 25). Режим при расходе лифт-газа $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ и скорости истечения 83 м/с соответствует факельному режиму «В» истечения газового потока. Режим в соответствии с НД граничит с режимом пробоя «Г» (рис. 25) поскольку скорость истечения газовой фазы составляет 115 м/с при расходе лифт-газа на уровне $140 \text{ м}^3/\text{ч}$.

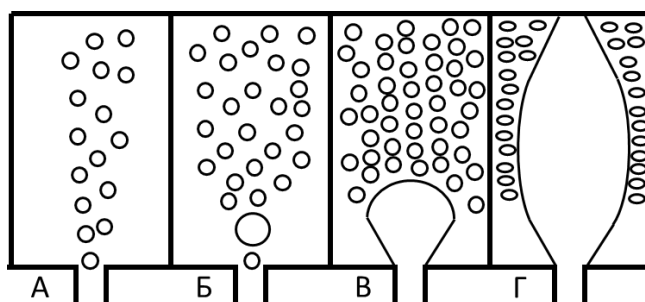


Рисунок 25 – Структура газового потока при различных режимах продувки:

А – пузырьковый режим, Б – струйный режим;

В – факельный режим; Г – режим пробоя

Ввиду того, что для установки АЦВ КЦ-1 расход лифт-газа $80 \text{ м}^3/\text{ч}$ является минимальным, снижение расхода лифт-газа менее этой величины не предусмотрено техническими возможностями данного оборудования, поэтому работу возможно осуществлять только в переходном режиме истечения газовой фазы от струйного к факельному. Образование большого количества пузырей аргона увеличивает поверхность раздела металл-газ, что говорит о благоприятном развитии процесса дегазации в вакуумной камере [70]. Аналогичное упоминание имеется в литературном источнике теории металлургических процессов, где реакции окисления углерода развиваются на поверхности газ-металл преимущественно в составе пузырей перемешивающего дутья, поскольку существование молекул СО в жидком железе термодинамически маловероятно [30]. Дополнительно, при таких низких содержаниях углерода процесс обезуглероживания может лимитироваться химической реакцией. При этой схеме

интенсивность подачи аргона не следует увеличивать. Наиболее важно увеличить время нахождения металла в вакуумной камере. Необходимо отметить, что в покровном шлаке (ковшовом) содержание оксидов железа, в среднем, около 28,57%. Это позволяет в определенной степени поддерживать и высокую окисленность металла.

Интенсивность подачи во всасывающий патрубок транспортирующего газа оказывает определяющее влияние на скорость циркуляции, но до определенной величины, а затем она (скорость циркуляции) уменьшается. Возникает так называемый «пробковый» режим течения газометаллической смеси из-за слияния пузырьков газа. Рациональная плотность (минутный расход на единицу площади поперечного сечения всасывающего патрубка) транспортирующего газа составляет $5,0 \text{ м}^3/\text{мин}\cdot\text{м}^2$ [91]. Рассматривая предложенный режим подачи транспортирующего газа для анализируемой технологии в условиях КЦ-1 ПАО «НЛМК», где расход составляет $80 \text{ м}^3/\text{ч}$ при диаметре всасывающего патрубка (внутреннего) – 0,6 м получим минутный расход газа около $4,72 \text{ м}^3/\text{мин}\cdot\text{м}^2$. Это значение весьма близко к выше указанным рекомендациям.

В случае использования режима, где расход транспортирующего газа составляет $140 \text{ м}^3/\text{ч}$, истечение приближено к режиму пробоя. В данных условиях скорость течения металла из всасывающего патрубка в выпускной патрубок максимальна. Это приводит к тому, что данный расход увеличивает вероятность бурного выделения газа аргона из расплава во время этапа обезуглероживания и забрасывания внутренних стенок вакуумкамеры шлакометаллической составляющей. Химический анализ шлакометаллической составляющей показал наличие содержания углерода на уровне начального, с которым металл поступает на АЦВ (рис. 26).

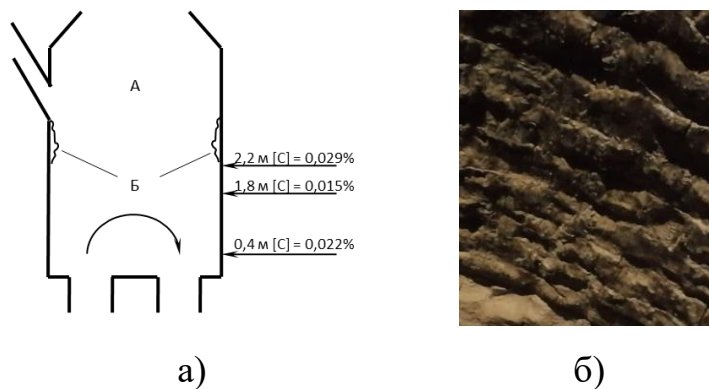


Рисунок 26 – Места отбора шлакометаллической фазы с внутреннего пространства вакуумкамеры

- а) места отбора шлакометаллической составляющей на содержание углерода, где А – внутренняя зона вакуумкамеры, Б – шлакометаллическая настыль, б) фото внутреннего пространства вакуумкамеры)

С целью предотвращения забрызгивания внутренних стенок вакууматора следует рассмотреть опыт применения экрана для подавления летящих капель металла в момент бурного газовыделения, которые отмечены в работе [92]. Помимо заматливания газового тракта и вакуумного насоса экран позволит устранить налипшую шлакометаллическую настыль путем смыва в первые минуты обработки и тем самым исключить загрязнение расплава углеродом от предыдущей кампании.

Для оценки влияния интенсивности циркуляции на скорость обезуглероживания расплава построена математическая модель аналитическим методом.

В металле, прошедшем через вакууматор, содержание углерода уменьшается с $[C]_0$ (%), отвечающему его исходному в металле перед вакуумной обработкой до $[C]_{рав}$ (%), отвечающему термодинамическим параметрам процесса обезуглероживания в вакуумной камере. К этим параметрам относятся: остаточное давление в камере, температура металла, окисленность металлического расплава.

В этом случае содержание углерода в ковшевом металле после одной минуты обработки можно определить исходя из следующих соображений.

Количество углерода в металле, не прошедшего вакуумную обработку находим, как

$$A = (Q_o - q_o) \frac{[C]_o}{100} \quad (18)$$

где $A = (Q_o - q_o) \cdot \frac{[C]_o}{100}$ – масса металла, не прошедшего вакуумную обработку за принятый отрезок времени (t), т;

$B = q_v \cdot \frac{C_{рав}}{100}$ – оставшееся количество углерода в металле, прошедшего вакуумную обработку за отрезок времени (t), т.

Тогда общее количество углерода, считаем во всей массе 150 т, составляет:

$$C = A + B = (Q_o - q_o) \frac{[C]_o}{100} + q_v \cdot \frac{[C]_{рав}}{100}, \text{ т} \quad (19)$$

Исходя из этого можно определить процентное содержание углерода в общей массе металла (150 т) после первого цикла расчета. Оно составляет:

$$[C]_1 = \frac{C \cdot 100\%}{Q_o}; (\%) \quad (20)$$

Данный расчет продолжаем, приняв уже за исходное содержание углерода в ковшевом металле $[C]_1$; количество металла, прошедшего за одну минуту через вакууматор q_v ; $[C]_{рав}$ – те же значения, так как параметры вакуумной обработки, окисленность расплава, температура металла практически не изменяются. При необходимости в математическую модель можно внести и эти параметры. В этом случае несколько изменится значение $[C]_{рав}$. Но как показывают предварительные расчеты, $[C]_{рав}$ за счет изменения температуры металла, остаточного давления в вакуумной камере, изменится незначительно, если температурный режим и режим вакуумирования соблюдать в пределах используемого технологического регламента.

Таким образом, предложенная математическая модель позволяет прогнозировать снижение содержания углерода при циркуляционном вакуум-кислородном рафинировании металлического расплава. Как видно из рис. 27 степень обезуглероживания металла зависит от скорости циркуляции расплава через камеру циркуляционного вакууматора.

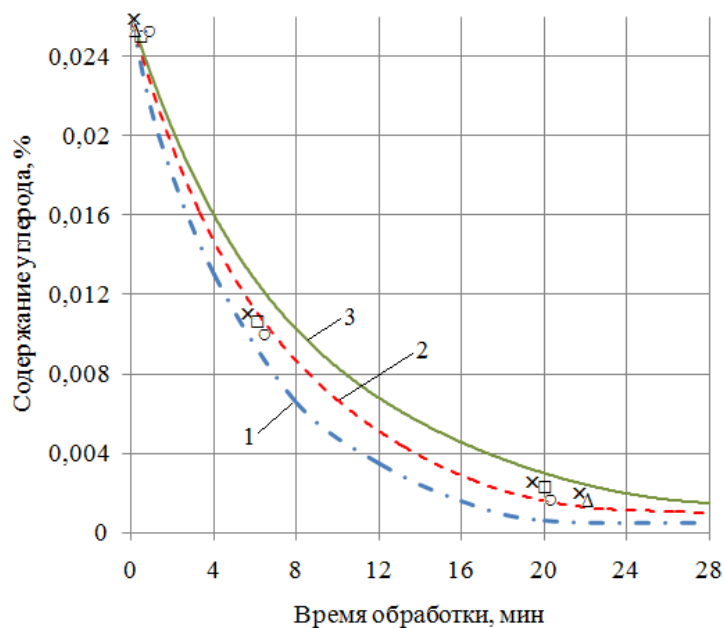


Рисунок 27 – Изменение содержания углерода в стали при циркуляционном вакуумировании по данным предложенной математической модели (1 – скорость циркуляции металла 25 т/мин; 2 – 20 т/мин; 3 – 10 т/мин), точки – фактические данные по ряду плавов

С увеличением скорости циркуляции увеличивается и скорость обезуглероживания расплава. Однако математическая модель в основном базируется на том, что обезуглероживание металла при прохождении через вакууматор достигает значений, обусловленных термодинамикой процесса. А именно, конечное содержание углерода в металле на выходе из вакуумной камеры отвечает температуре расплава, остаточному давлению в вакууматоре и окисленности системы.

Как видно из приведенных на рисунке данных, фактические данные, характеризующие поведение углерода в металле по ходу вакуумной обработки,

располагаются между расчетными данными для скоростей циркуляции металла от 10 до 25 т/мин. Причем, с уменьшением содержания углерода, скорость его окисления падает. Фактические значения, характеризующие поведение углерода, приближаются к расчетным значениям, относящимся к меньшей скорости циркуляции металла. При низких содержаниях углерода в большей степени процесс лимитируется кинетическими параметрами и отстает от термодинамически обоснованной степени обезуглероживания. При углероде до $0,010 \div 0,008\%$ фактические данные близки к термодинамическим величинам, при дальнейшем снижении углерода фактические данные подчиняются кинетическим факторам, а именно: меньшая скорость циркуляции – большее время в вакуумкамере обеспечивающиеся пузырьковым режимом. Полученные данные могут быть приняты для обоснования режима подачи транспортирующего газа с минимальным расходом, а именно: нет необходимости увеличивать скорость циркуляции металла через циркуляционный вакууматор при содержании углерода в исходном металле менее $0,02 \div 0,03\%$ мас. Следует полагать, что при столь низких содержаниях углерода в металле процесс обезуглероживания контролируется как градиентом концентрации углерода между растворенным в металле и равновесным с давлением в камере, но и, возможно, химической реакцией.

В учебнике по теории металлургических процессов отмечено, что при концентрациях углерода ниже критических значений, когда диффузионный поток углерода становится меньше, чем поток кислорода, суммарная скорость процесса окисления углерода определяется его переносом в металлическом расплаве (21) [30].

$$-\frac{d[C]}{d\tau} = \frac{S}{V} \cdot \gamma \cdot ([C]_o - [C]_п) \quad (21)$$

где $[C]$ – текущая концентрация углерода в металлическом расплаве;

S – площадь реакционной поверхности;

V – объем металлической ванны;

γ – коэффициент скорости химической реакции;

$[C]_o$, $[C]_n$ – концентрация углерода в объеме жидкой фазы и на поверхности раздела (равновесная с газовой фазой).

Теория критических концентраций позволяет предвидеть закономерности окисления углерода и использовать основные факторы регулирования скоростей окисления.

Рассмотрим два параметра формулы (21): площадь реакционной поверхности и объем металлической ванны (в нашем случае объем обрабатываемого металла в единицу времени в вакуумкамере). Поскольку S стоит в числителе, то закономерно требуется обеспечить такие условия обработки расплава при которых будет обеспечиваться наибольшая площадь контакта между металлом и газовой фазой, в данном случае увеличенное количество пузырьков газа аргона, которые подаются в качестве транспортирующего газа способных поглотить продукты реакции окисления углерода. Также обстоит дело и со стоящим в знаменателе объемом обрабатываемого металла V , которая показывает, что с увеличением объема обрабатываемого металла скорость окисления углерода снижается.

Из выражения (21) следует, что для действующего АЦВ ПАО «НЛМК» значимым является снижение расхода транспортирующего газа, что также подтверждается многомерным регрессионным анализом. Уменьшение скорости перетечения металла V из одного патрубка в другой, обеспечивается более полное удаление продуктов окисления углерода – это особенно важно, когда ΔC с каждым разом все меньше и меньше. Снижение расхода лифт-газа также способствует переходу к пузырьково-струйному режиму, что благотворно влияет на развитие поверхности, количество пузырьков при таком режиме работы не позволяет затухать процессу обезуглероживания.

Полученный массив данных в ходе экспериментальных работ со сниженным расходом транспортирующего газа ($q=80$ м³/час) показал уменьшение среднего значения полученного углерода после этапа обезуглероживания в отличие от традиционно используемого расхода транспортирующего газа ($q=140$ м³/час) (рис. 28).

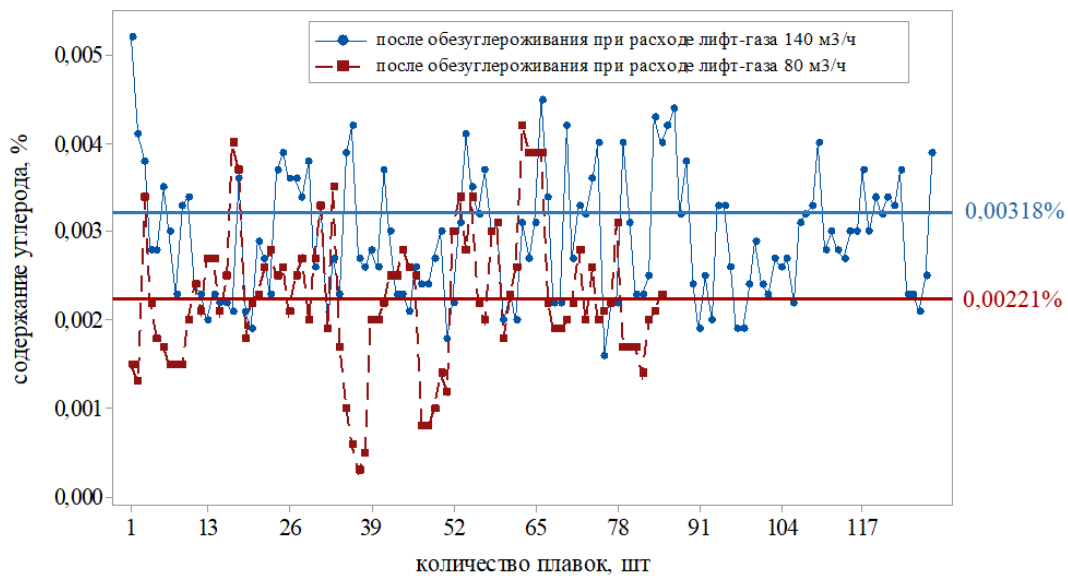


Рисунок 28 – Изменение содержания углерода после этапа обезуглероживания при различных расходах лифт-газа

В связи с тем, что сам процесс обезуглероживания на АЦВ лимитирован цикличностью разливки металла на УНРС и составляет не более 18 минут, согласно действующей технологической инструкции, следует задаться вопросом: как максимально оптимизировать процесс обезуглероживания ближе к окончанию этапа, когда содержание углерода в металле и P_{CO} находятся на столь низком уровне.

Как известно из работ авторов [34] значение содержания углерода в расплаве зависит от времени вакуумирования и скорости окисления углерода за счет растворенного кислорода в металле с течением времени. Для проверки данного утверждения в КЦ-1 проведены экспериментальные работы. На рис. 29 представлены результаты работы японских исследователей [34] (1 – 2) и в качестве сравнения, фактические данные, полученные по обезуглероживанию полупродукта на ПАО «НЛМК».

Исходя из ограничения времени обезуглероживания на АЦВ, которое составляет от 18 – 24 минуты предложены варианты снижения начального углерода перед обработкой на АЦВ путем обеспечения содержания углерода в расплаве на выпуске с конвертера на уровне не более 0,025% при использовании донной продувки на конвертерах.

Как видно из приведенных данных, промежуточное (отбор пробы на 10, 15 минуте) и конечное содержание углерода (после этапа обезуглероживания) соответствуют результатам авторов [34].

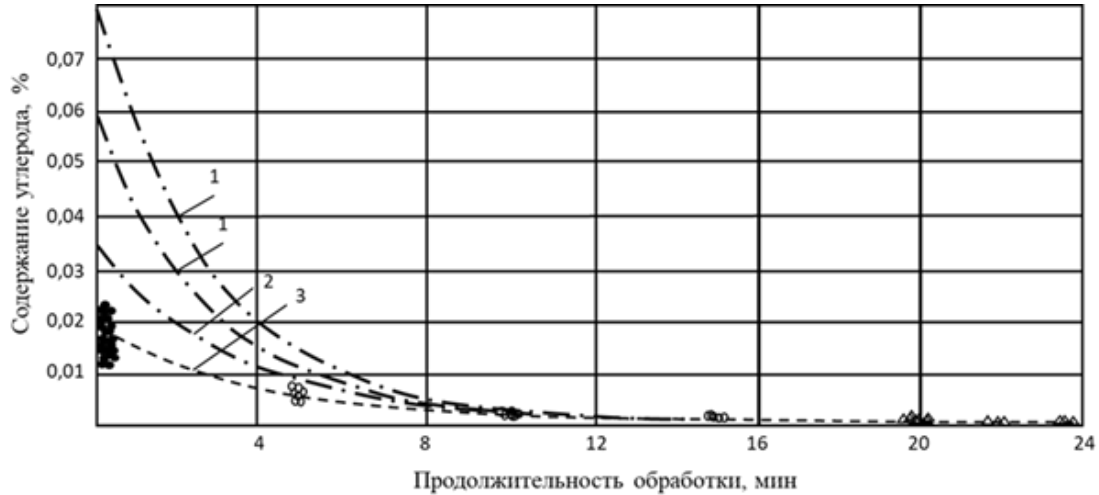


Рисунок 29 – Изменение содержания углерода в стали в процессе обезуглероживания:

1 – с продувкой кислородом, 2- без продувки кислородом

(1 и 2 – экспериментальные данные, согласно [34], 3 – фактические результаты промышленных плавков ПАО «НЛМК»), ● - содержание углерода перед началом обезуглероживания (0,011 ÷ 0,025%), ○ - содержание углерода на 5, 10, 15 минуте обезуглероживания 12 плавов, Δ – содержание углерода в конце этапа обезуглероживания с продувкой кислородом и без продувки кислородом [93]

Результаты промышленных плавов показали, что при обеспечении содержания углерода не более 0,025% на выпуске расплава с конвертера имеется запас времени на проведение более полного обезуглероживания на существующем вакууматоре, когда скорость удаления углерода снижается в среднем с 0,00504% в минуту до 0,00002% в минуту (таблица 22). Данные выводы хорошо согласуются с результатами японских ученых [34].

Таблица 22 – Скорость обезуглероживания для различных периодов обработки на АЦВ при начальном содержании углерода на выпуске расплава с конвертера не более 0,025%

Время обработки от начала обезуглероживания, мин	Средняя скорость обезуглероживания, % в минуту
0 ÷ 5	0,00504
5 ÷ 10	0,00067
10 ÷ 15	0,00005
15 ÷ 20	0,00002

Получение начальной концентрации углерода менее 0,025% перед обработкой на АЦВ возможно при применении технологического приема дутья расплава снизу в конвертере. На рис. 30 представлены сравнительные данные по содержанию углерода в конвертере перед выпуском и последующем переделе на установке «Печь-ковш» (УПК).

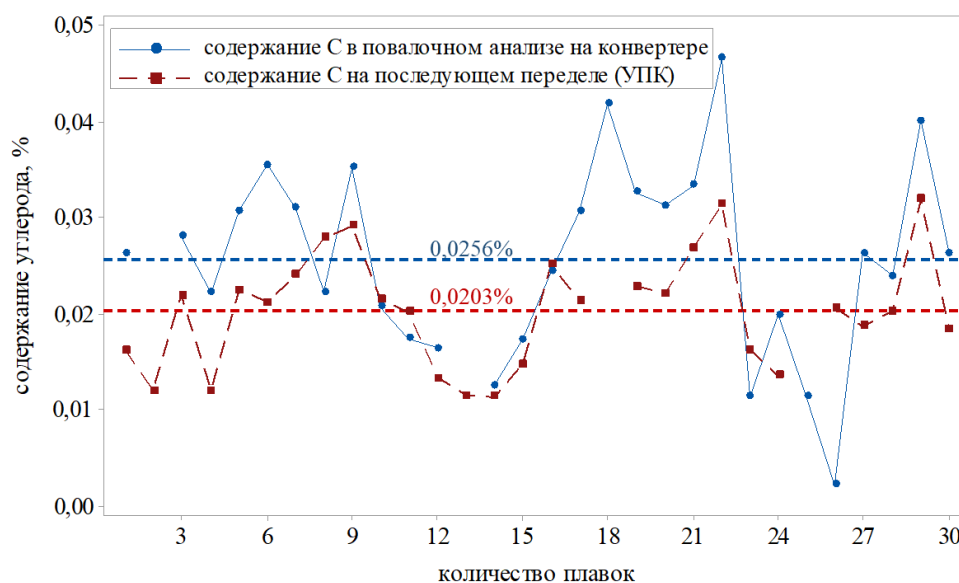


Рисунок 30 – Разница содержаний углерода в металле на выпуске из конвертера и первом переделе (УПК)

Из рис. 30 видно, что содержание углерода на УПК в среднем снижается на 0,0046%, что говорит о достаточности его получения на уровне 0,03% в конвертере перед выпуском для обеспечения целевого значения не более 0,025%.

Общая продолжительность этапа обезуглероживания составила не более 24 минут первой плавки в серии и не более 22 минут последующих плавков в серии. Этого достаточно для проведения обезуглероживания до уровня менее 0,002%. Время этапа обезуглероживания лимитировано цикличностью разливки металла на УНРС для исключения опаздывания плавков. Оптимизировать и сократить период обезуглероживания возможно путем применения способа подачи инертного газа через всасывающий патрубок совместно с использованием пульсирующего потока (100 – 1000 Гц) того же инертного газа в объеме 10 – 90%, пузыри которого, разрыхляя металл, снижают его плотность в патрубке, вызывая тем самым всасывание дополнительного количества металла, вызывающего повышение его уровня в камере [94].

Принимая во внимание скорость окисления углерода во время этапа обезуглероживания (таблица 22) и средние показатели углерода при различных расходах лифт-газа (рис. 28), которые были определены в настоящей работе, на рис. 31 представлены результаты получаемого содержания углерода при различных расходах транспортирующего газа применительно к ПАО «НЛМК».

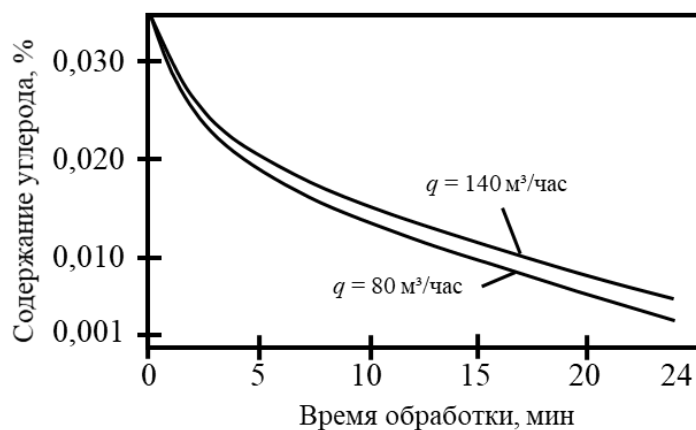


Рисунок 31 – Изменение содержания углерода при использовании разных расходов транспортирующего газа

Применение режима подачи транспортирующего газа с расходом 80 м³/ч продемонстрировали лучшие показатели по содержанию углерода в конце этапа обезуглероживания.

На рис. 32 представлены результаты применения в работе технологических режимов и приемов на основе опытных выборок: начальное содержание углерода $\leq 0,025\%$, расход транспортирующего газа – $80 \text{ м}^3/\text{ч}$, окисленность $400 \div 700 \text{ ppm}$ и подача газообразного кислорода в объеме $30 \div 50 \text{ м}^3$.

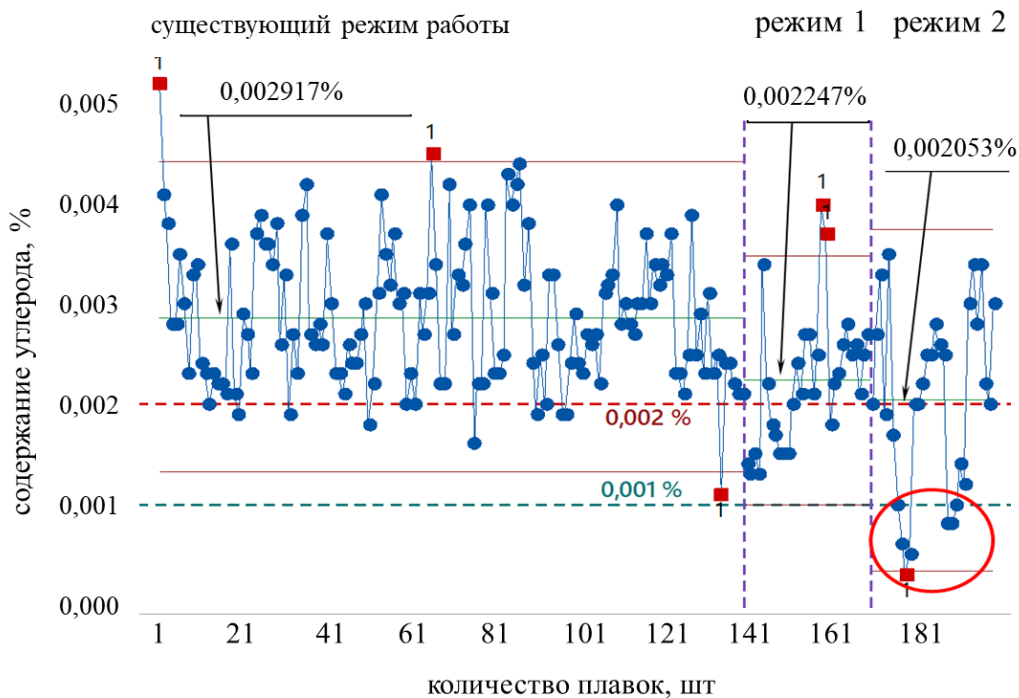


Рисунок 32 – Сравнение эффективности обезуглероживания по существующему режиму, измененной схеме работы (режим 1) на основе опытных выборок: с расходом транспортирующего газа $80 \text{ м}^3/\text{ч}$ и скорректированной технологии (режим 2): начальное содержание углерода $\leq 0,025\%$, расход транспортирующего газа – $80 \text{ м}^3/\text{ч}$, окисленность $400 \div 700 \text{ ppm}$ и подача газообразного кислорода в объеме $30 \div 50 \text{ м}^3$

Как видно из рис. 32, использование скорректированной технологии по режиму 2 позволило снизить на ряде плавков после этапа обезуглероживания содержание углерода до $0,001\%$. Это стало отправной точкой для проведения исследования режимов подачи кислорода и его влияния на содержание углерода после этапа обезуглероживания.

4.4. Влияние окисленности металла и шлака на глубокое обезуглероживание расплава при циркуляционном вакуумировании. Балансовый расчет кислорода, участвующего в проведении глубокого обезуглероживания

Для анализа процесса глубокого обезуглероживания металла, как правило, используют систему уравнений, учитывающих окисление углерода как до оксида, так и диоксида (1), (2).

Согласно данным работ А.М. Самарина, В.И. Явойского, содержание кислорода в металле должно превышать равновесное с углеродом в расплаве более чем в три раза. В этом случае в конце вакуумной обработки может быть достигнуто и весьма низкое содержание углерода на уровне $0,005 \div 0,003\%$. В работе под руководством Лукутина А.И. – это соотношение уже включает суммарный кислород: растворенный в металле и легковосстановимый из шлака [95].

$$n = \Sigma O : 1,33 \Sigma C \quad (22)$$

Величина соотношения n для обезуглероживания (до $0,004 - 0,002\%$) должна составлять около 3, дальнейшее повышение кислорода не целесообразно. Воспользуемся рекомендациями, выше отмеченных ученых, для анализа процесса глубокого обезуглероживания в условиях настоящей работы.

Проведем расчет баланса кислорода в системе металл-шлак полупродукта перед этапом обезуглероживания.

Примем следующие допущения: количество металла в сталеразливочном ковше составляет 150 000 кг, количество шлака 3 000 кг, примем варианты содержания кислорода в металле перед обработкой на АЦВ на уровне 1 и 3 кварталы (рис. 33), т. е.:

- а) количество кислорода в исходном металле $460 \text{ ppm} = 0,046\%$, либо 69 кг;
- б) количество кислорода в исходном металле $560 \text{ ppm} = 0,056\%$, либо 84 кг.

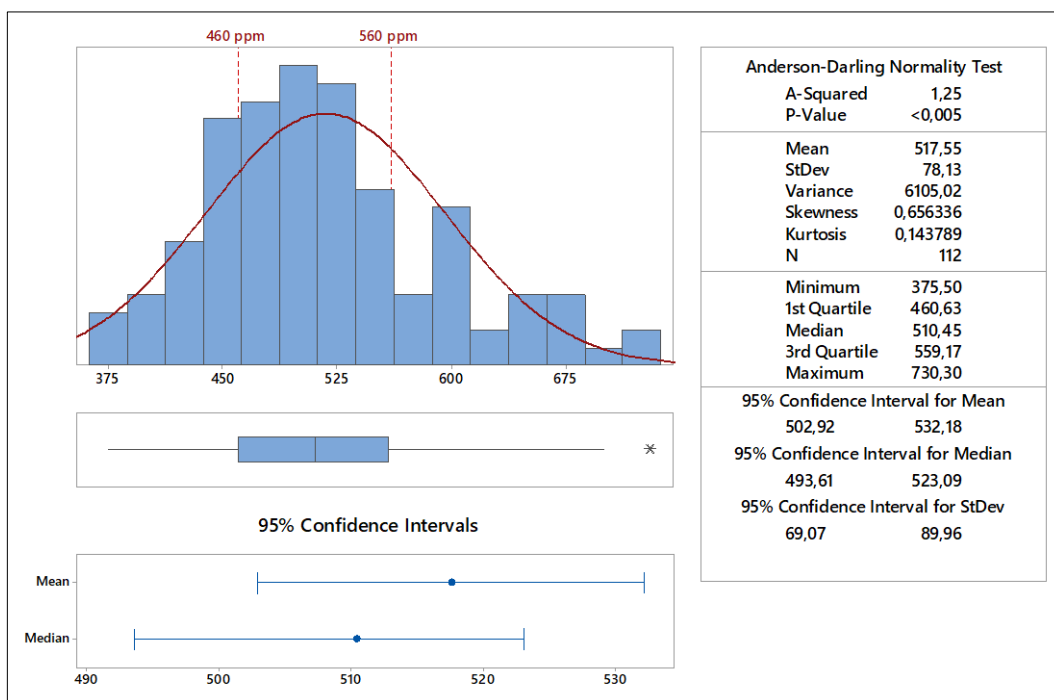


Рисунок 33 – Распределение окисленности металла перед началом обработки на АЦВ

Среднее содержание FeO в шлаке перед обработкой на АЦВ составляет 25,54% (таблица 23).

Таблица 23 – Химический состав шлака перед обработкой на АЦВ

Проба	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe _{общ}	FeO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
1	12,9	40,8	0,50	19,78	25,43	11,2	1,86	0,563	6,72	0,19
2	10,1	41,9	0,31	19,68	25,31	10,7	2,07	0,516	8,06	0,26
3	11,6	35,3	0,49	21,36	27,46	18,7	1,55	0,285	5,37	0,07
4	10,6	38,7	0,52	19,32	24,84	16,4	1,40	0,421	6,76	0,14
5	13,1	40,4	0,57	19,57	25,16	13,2	1,51	0,337	6,08	0,13
6	10,8	41,9	0,55	19,49	25,05	10,6	1,54	0,375	5,61	0,16
ср. знач.	11,52	39,83	0,49	19,87	25,54	13,47	1,66	0,416	6,43	0,16

Следовательно, кислорода в шлаке 170,27 кг, либо по отношению к количеству металла 0,13%.

На окисление углерода, при начальном его содержании $[C]_{исх}=0,025\%$ (37,5 кг) и использовании реакции $[C] + [O] = \{CO\}$, потребуется 50 кг кислорода.

Источниками поступления кислорода в расплав являются:

- кислород в исходном металле = $69 \div 84$ кг ($0,046 \div 0,056\%$);

- кислород в шлаке ($Q = 3000 \text{ кг}$) = 170,27 кг (0,11%);

- газообразный кислород, подаваемый в вакуумную камеру, при среднем расходе 50 м^3 , количество кислорода составит 71,43 кг.

Суммарное количество кислорода в металле и шлаке составляет для варианта а) 310,7 кг, для варианта б) 325,7 кг, что превышает требуемое количество кислорода более чем в 6 раз.

Таким образом, можно предположить, что количество кислорода без использования дополнительной подачи достаточно для полного протекания реакции (1), (2) и получения низких значений содержания углерода менее 0,002%.

На рис. 34 и в таблице 24 представлены фактические результаты содержания углерода в расплаве по ходу технологического процесса обезуглероживания и изменение содержания (FeO) в шлаке, окисленности и температуры на этапе обработки УПК – АЦВ – УДМ.

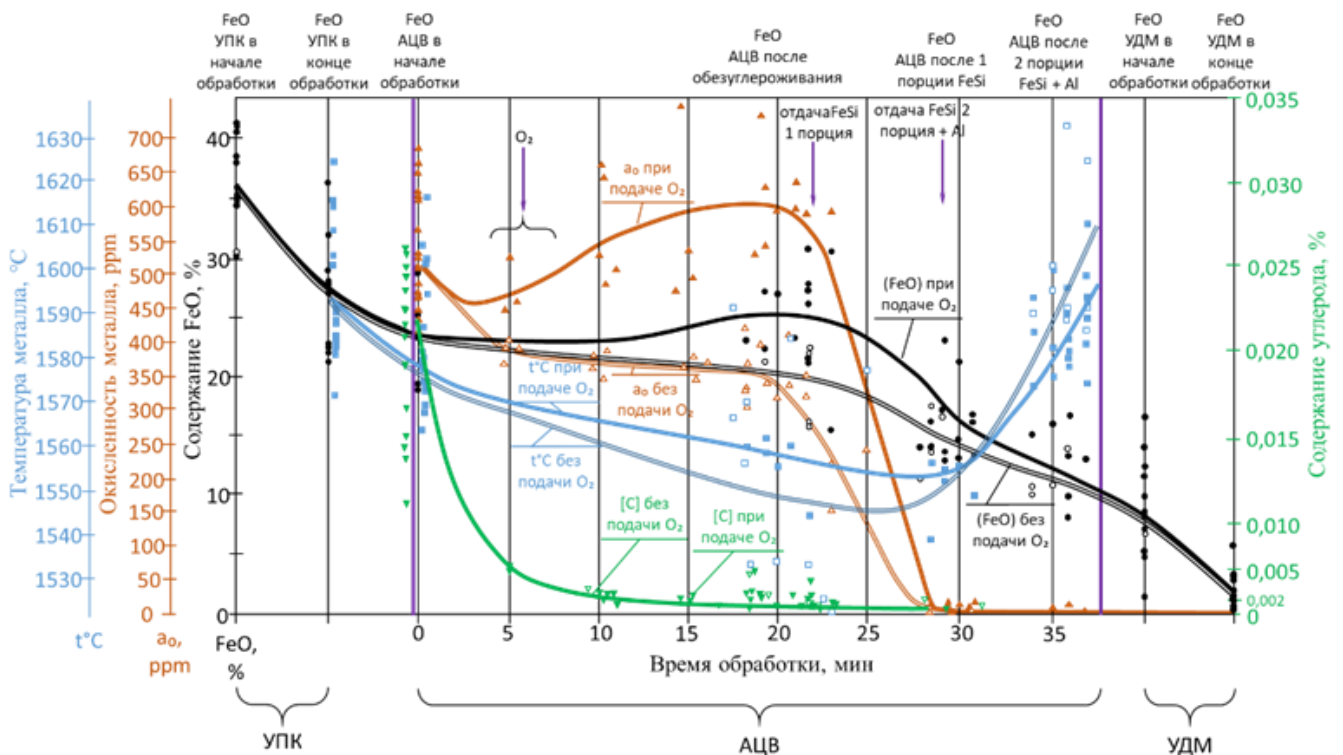


Рисунок 34 – Изменение содержания углерода, FeO в шлаке, окисленности и температуры расплава при обработке на УПК – АЦВ – УДМ

Таблица 24 – Количество задаваемого материала в процессе обработки на УДМ
(среднее значение)

Этап	Расход FeSi, кг	Расход Al гранул, кг
Отдача FeSi75 I порции	более 4000	-
Отдача FeSi75 II порция + Al	более 2000	более 1000

Как видно из рис. 34, окисленность системы с подачей выше, чем без подачи газообразного кислорода, но при этом содержание углерода в расплаве находится на одном уровне. Это позволяет сделать вывод, что кислорода в системе находится в достаточном количестве, и его увеличение относительно содержания углерода более чем в 3 раза не приводит к существенному снижению последнего. Для снижения уровня содержания углерода требуется рассмотреть альтернативные пути интенсификации процесса обезуглероживания, в том числе вопросы массопереноса.

Дополнительно установлено, что FeO по ходу процесса снижается. Это свидетельствует о том, что в обезуглероживании участвует кислород легковосстановимого оксида железа, который переходит в металл.

Л.М. Новик в одной из своих работ утверждает, что при порционном, циркуляционном и струйном способах обезуглероживание осуществляется при недостатке кислорода, так как в вакуумной камере отсутствует окислительный шлак, и дополнительное введение кислорода затруднено. При этом утверждается, что глубокое обезуглероживание может достигаться, когда концентрация кислорода в системе превышает в 2 – 3 раза стехиометрическую концентрацию углерода (22) [96].

Однако с этим можно согласиться лишь частично. Во-первых, на данный момент выше названные установки уже снабжены оборудованием, позволяющим подавать в камеру газообразный кислород, а комментарии приведенные в [96] относятся к более раннему периоду. Отмечено главное, что при порционном и циркуляционном вакуумировании в течение всей обработки концентрация кислорода превышает вышеназванные значения. Это обеспечивается как за счет высокой окисленности металла перед вакуумированием, так и значительной долей

высокоокисленного шлака. Шлак в ковше так же позволяет дополнительно поддерживать окисленность металла.

В этой связи целесообразно проверить изменение соотношения $[O]:[C] = 3:1$ во время декарбонизации.

На рис. 35 приведено изменение соотношения $[O]:[C]$ по ходу этапа обезуглероживания.

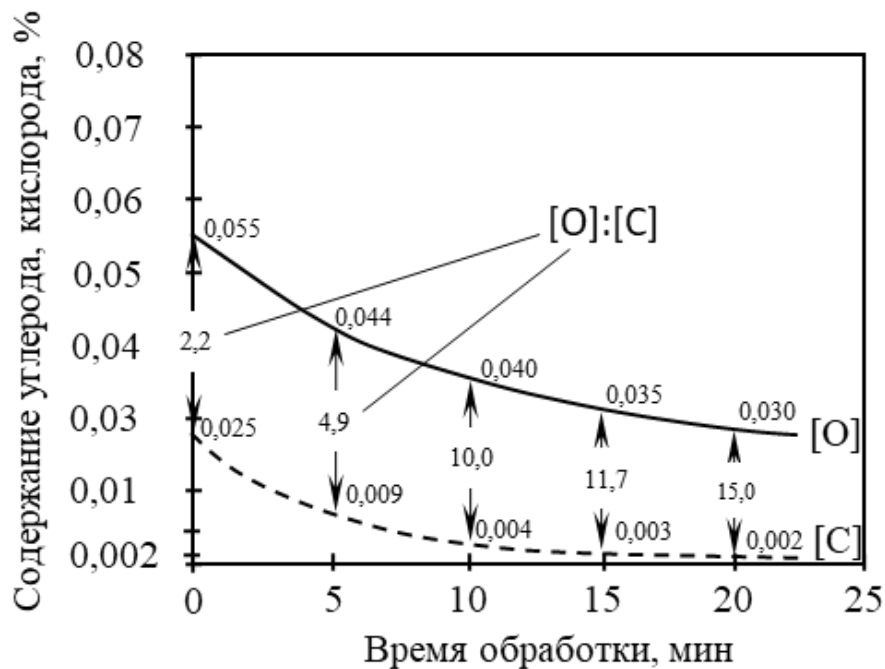


Рисунок 35 – Изменение соотношения доли кислорода к углероду в разные временные периоды обезуглероживания

- _____ фактический уровень кислорода на этапе обезуглероживания
- фактический уровень углерода на этапе обезуглероживания

Из рис. 35 видно, что фактическое соотношение доли кислорода к углероду через первые пять минут выполняется и составляет более 3, что является достаточным для осуществления процесса обезуглероживания. Необходимо учесть, что газообразный кислород в вакуумную камеру подается при достижении разряжения в вакуумной камере 10^{-3} атм. и не ранее 4 минуты. Это подтверждает, что необходимость подачи газообразного кислорода в период вакуумного обезуглероживания отсутствует. Окисленность расплава является достаточной для

проведения глубокого обезуглероживания за счет растворенного кислорода и кислорода шлака.

Для подтверждения данного высказывания проведен сравнительный анализ содержания углерода после этапа обезуглероживания с подачей кислорода и без (рис. 36).

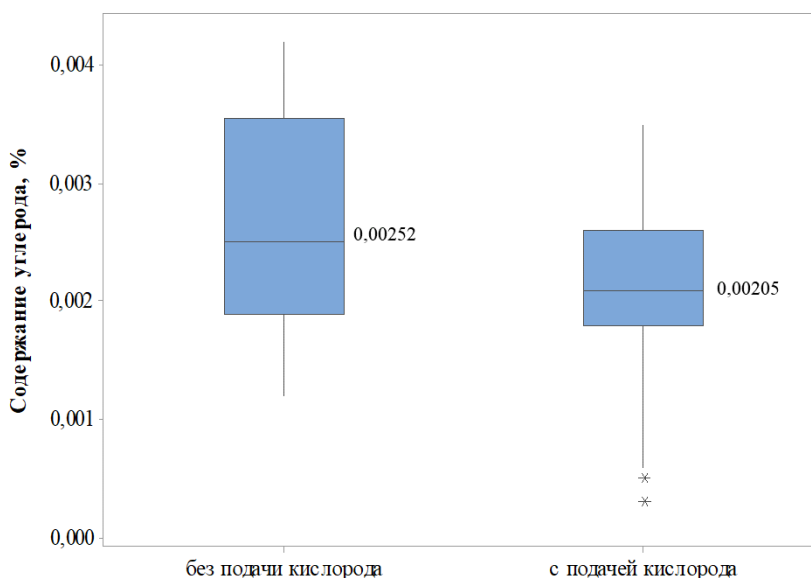


Рисунок 36 – Изменение содержания углерода для плавков, обработанных с подачей газообразного кислорода и без

Среднее значение изменения содержания углерода в плавках, обработанных с подачей газообразного кислорода и без находятся на одном уровне. Результаты статистического анализа подтверждают отсутствие статистически значимой разницы между средними содержаниями углеродов двух сравниваемых массивов ($P\text{-Value} > 0,05$) (рис. 37).

DF	Chi-Square	P-Value
1	2,64	0,104

Рисунок 37 – Статистическая проверка различий в среднем содержании углерода после этапа обезуглероживания по режимам с подачей газообразного кислорода и без

Определим достаточность кислорода для проведения глубокого обезуглероживания. Возник вопрос какой источник кислорода на стадии глубокого обезуглероживания более предпочтителен: кислород, который приходит в вакуумную камеру уже растворенный в металлическом расплаве или который подают при вакуумировании металла, например, через фурму в вакууматор. При высокой скорости обезуглероживания в начальный момент наличие уже растворенного кислорода в металле определяет процесс окисления углерода в циркуляционном вакууматоре, который может быть описан реакциями (1) и (2). Ранее представленные результаты по оценке термодинамически обоснованного содержания углерода в металле после вакуумной обработки показали возможность достижения $4,9 \cdot 10^{-5} \%$.

Это говорит о том, что окисленность расплава в пределах $375 \div 730$ ppm является достаточной для проведения глубокого обезуглероживания за счет растворенного кислорода. Для проверки данной гипотезы провели анализ изменения содержания растворенного кислорода в металле по ходу процесса. Произвели замеры окисленности и содержания углерода на следующих промежутках времени от начала обезуглероживания: 0, 5, 10, 15 и 20 минутах. Результаты измерений нанесены на рис. 40, где также представлены равновесные линии на основе расчетов по ф. (1) в зависимости от разряжения в вакуумкамере.

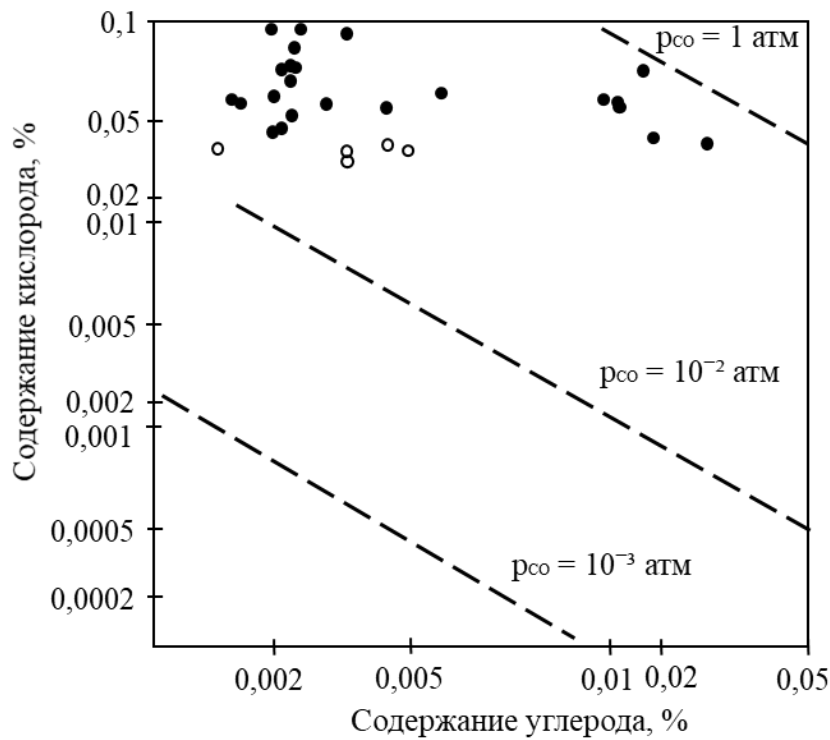


Рисунок 38 – Зависимость изменения содержания кислорода от изменения содержания углерода в процессе вакуумной обработки (Фактические данные на АЦВ КЦ-1: ● – с подачей кислорода, ○ – без подачи кислорода), ----- равновесные линии, рассчитанные по ф. (1)

В начале вакуумирования окисленность расплава снижается на $0,005 \div 0,007\%$, но при этом сохраняется на высоком уровне $0,035 \div 0,040\%$ (без подачи кислорода) на всем протяжении этапа обезуглероживания достаточным для достижения содержания углерода на уровне $4,9 \cdot 10^{-5} \%$. Необходимо отметить, что приведенные расчеты не учитывают попадание углерода с металлом со стен вакууматора (от предыдущих плавов, остатков сажистого углерода, образовавшегося при нагреве вакууматора природным газом), со стен огнеупорной футеровки ковша и других источников.

Показатели окисленности по ходу этапа обезуглероживания подтвердили идею о том, что в процессе обезуглероживания участвует кислород шлака.

Как было отмечено ранее необходимо поддерживать соотношение $[C]:[O]=1:3$ при вакуумной обработке для обеспечения достаточности кислорода [46, 96].

Для оценки используемого соотношения по существующему режиму обработки на АЦВ произвели балансовые расчеты с применением ф. (1). Результаты которых показали, что чтобы достичь содержания углерода – 0,002% при его средней начальной концентрации 0,025% и окисленности расплава 0,051% требуется удалить 0,023% С. В данном случае, при объеме сталеразливочного ковша 150 т, потребуется 46 кг кислорода (0,0307%), что соответствует соотношению [C]:[O] = 1:1,66, что менее требуемого 1:3. Таким образом, существует необходимость корректировки режима подачи газообразного кислорода.

Во время проведения экспериментальных работ по отработке режимов подачи кислорода также опробовали следующие схемы:

1. Подача кислорода в два этапа – на 6 минуте после достижения остаточного давления менее 10 мбар и повторная подача кислорода на 10 ÷ 13 минуте после начала этапа обезуглероживания рис. 39 а). «Чистый кип» металла 4 ÷ 8 минуты.

2. Подача кислорода после 10 минуты этапа обезуглероживания (рис. 39 б). «Чистый кип» металла 6 ÷ 8 минут.

3. Проведение этапа обезуглероживания без подачи кислорода, с учетом остаточной окисленности металла (рис. 39 в).

4. Подача кислорода, которое подавалось не ранее 6 минуты этапа обезуглероживания, после достижения остаточного давления в вакуумкамере не более 10 мбар (рис. 39 г), завершение подачи кислорода прекращалось на 8 ÷ 12 минуте в зависимости от объема подаваемого кислорода. «Чистый кип» металла 10 ÷ 14 минут.

По исследуемым схемам получены следующие содержания углерода в пробе после этапа обезуглероживания: 1 – 0,0020 ÷ 0,0029%, 2 и 3 – 0,0020 ÷ 0,0027%, 4 – 0,0013 ÷ 0,0020% (рис. 39).

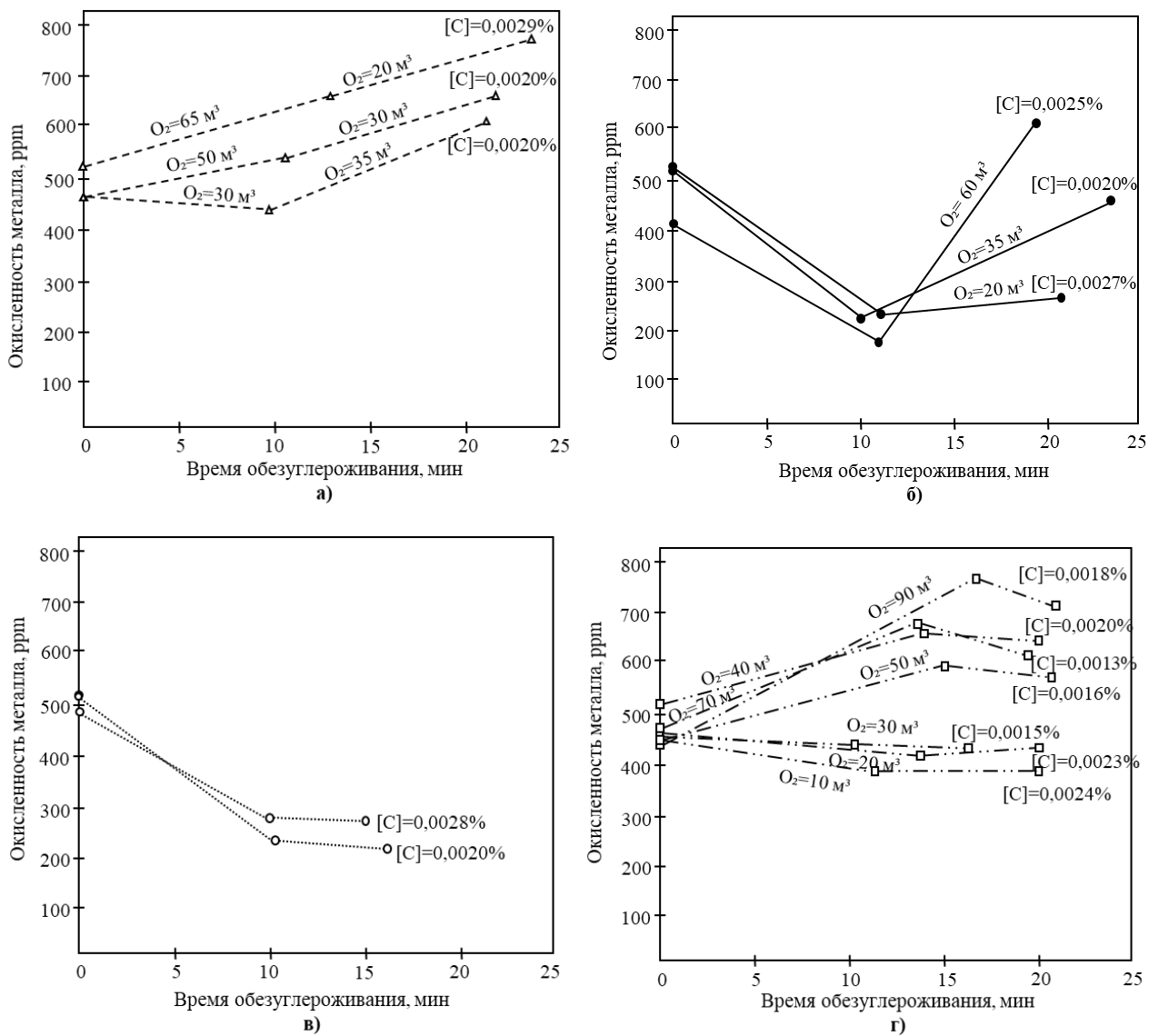


Рисунок 39 – Изменения содержания углерода в зависимости от начальной окисленности, времени обезуглероживания и схемы подачи кислорода во время этапа обезуглероживания: а) – схема 1; б) – схема 2; в) – схема 3; г) – схема 4

Результаты экспериментальных работ показали, что оптимальным условием для достижения содержания углерода не более 0,002% является поддержание окисленности металла на уровне 400 ÷ 700 ppm за счет подачи кислорода в объеме не менее 30 м³, при условии окончания подачи кислорода не позднее 8 ÷ 12 минуты и обеспечения «Чистого кипа» в течение не менее 10 минут (рис. 39 г).

Ниже, на рис. 40, представлены результаты сравнительной обработки по существующей технологии и совокупного применения технологических режимов и приемов на опытной выборке плавок, представленных в работе.

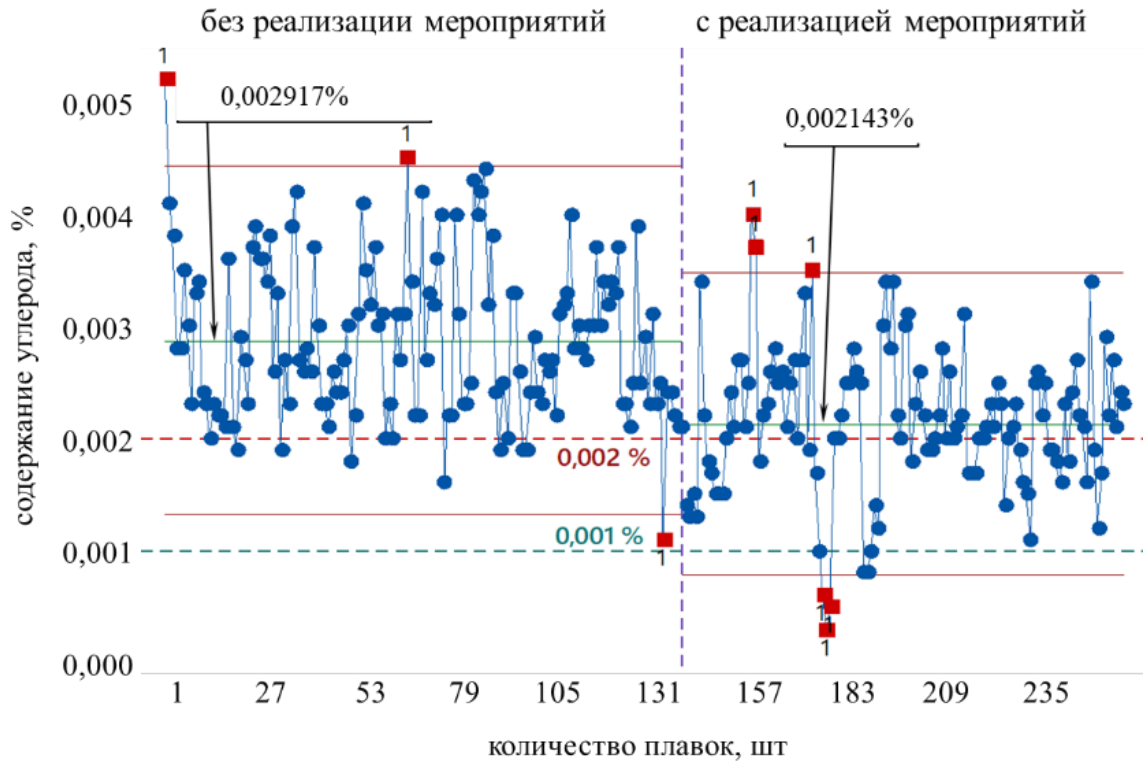


Рисунок 40 – Сравнение результатов работы по традиционной технологии и после оптимизации технологического режима обезуглероживания

Среднее содержание углерода при применении существующей технологии составляет 0,002917 % ($\pm 0,00157$ %) против 0,002143 % ($\pm 0,001346$ %) по предлагаемому технологическому режиму. Результаты статистического анализа подтверждают снижение среднего значения содержания углерода в расплаве относительно существующего режима работы, поскольку P-Value < 0,05 (рис. 41).

DF	Chi-Square	P-Value
1	43,46	0,000

Рисунок 41 – Статистическая проверка различий средних содержаний углерода двух массивов после этапа обезуглероживания по опытному и существующему режимам

4.5. Теоретическое и экспериментальное исследование влияния технологических факторов обработки в КЦ-1 на поступление углерода в расплав после этапа обезуглероживания

Для определения ключевых источников поступления углерода в расплав обратимся к причинно-следственной схеме влияния технологических приемов и режимов обработки в КЦ на содержание углерода в маркировочной пробе (рис. 11).

Параллельно с анализом схемы причинно-следственных связей по определению значимости технологических величин, влияющих на науглероживание расплава после этапа обезуглероживания, проведены исследования по возможным путям повышения углерода в металле на основе метода экспертных оценок, в частности, метода анкетирования технологического персонала.

Суть метода: специалисты соответствующего профиля ответили на вопросы специально разработанных анкет, затем были рассчитаны относительные частоты качества ответов на каждый вопрос к общему количеству отвечающих, и сделаны выводы. Число опрошенных специалистов составило 21 человек Конвертерного цеха № 1 ПАО «НЛМК». Варианты вопросов:

1. Какие на Ваш взгляд основные причины повышения содержания углерода в маркировочной пробе?

2. Есть ли, по Вашему мнению (опыту, визуальным ощущениям), причины увеличения содержания углерода после АЦВ не связанные с технологией? С чем они могут быть связаны?

Результаты анкетирования приведены в таблице 25. Основное число экспертов пришло к выводу, что наибольшее влияние на науглероживание расплава влияет тип используемой футеровки сталеразливочного ковша (18 чел.). В качестве возможных причин науглероживания расплава после этапа обезуглероживания эксперты указали следующие факторы:

- тип используемой футеровки сталеразливочного ковша (дно, стены, шлаковый пояс) – 18 чел.;

- наличие углерода в ферросплавах после обработки на АЦВ – 17 чел.;
- состояние сталеразливочного ковша после последней плавки – 10 чел.;
- содержание углерода в предыдущей плавке – 6 чел.;
- уровень металла в сталеразливочном ковше после выпуска металла из конвертера – 4 чел.;
- наличие углеродистой пыли на оборудовании (спели) – 7 чел.;
- использование углеродсодержащих пробоотборников и термопар – 5 чел.;
- влияние шлакообразующих – 1 чел.

Таблица 25 – Результаты экспертной оценки основных причин и механизма поступления углерода в расплав

№ вопроса	Вариант ответа	Относительная частота
1	1. Тип используемой футеровки сталеразливочного ковша (дно, стены, шлаковый пояс) – 18 чел.	0,86
	2. Наличие углерода в ферросплавах после обработки на АЦВ – 17 чел.	0,81
	3. Состояние сталеразливочного ковша после последней плавки – 10 чел.	0,48
	4. Содержание углерода в предыдущей плавке – 6 чел.	0,29
	5. Уровень металла в сталеразливочном ковше после выпуска металла из конвертера – 4 чел.	0,19
2	1. Наличие углеродистой пыли на оборудовании (спели) – 7 чел.	0,33
	2. Использование углеродсодержащих пробоотборников и термопар – 5 чел.	0,24
	3. Науглероживание расплава за счет шлакообразующих – 1 чел.	0,04

Таким образом, результаты экспертной оценки подтвердили данные, полученные в ходе экспериментальных работ и исследования промежуточных проб химического анализа на последующих этапах обработки после обезуглероживания. Влияние человеческого фактора эксперты не указали.

На основании определения первоочередных факторов, влияющих на науглероживание расплава сформулированы следующие задачи:

- оценить влияние используемых огнеупорных материалов сталеразливочного ковша на прирост углерода в расплав, поступления углерода в расплав с поверхностного слоя огнеупоров сталеразливочного ковша, пропитанного металлом предыдущих плавов, поступления углерода в расплав в составе остатков металла (гарнисажа) от предыдущей плавки, оставшиеся на поверхностном слое огнеупоров сталеразливочного ковша, поступления углерода с торкретирующей массой патрубков вакууматора;

- оценить результаты исследований влияния поступления углерода с используемыми ферросплавами;

- оценить влияние поступления углерода в расплав при использовании расходных материалов (пробоотборников, термопар), при возможном осыпании пыли с металлоконструкций агрегатов;

- оценить влияние поступления углерода из шлакообразующих применяемых в процессе производства ЭИС.

Оценим влияние содержания углерода в рабочем слое материала футеровки сталеразливочного ковша на науглероживание металла при износе огнеупорного материала на 2 мм за плавку. За средний период обработки металла в ковше в 173 минуты и плотности футеровки 3,3 т/м³ износ дна составит 47 кг, стен 143 кг и шлакового пояса 62 кг. Результаты расчетов показали, что возможно максимальный принос углерода от огнеупоров сталеразливочного ковша (дно, стены, шлаковый пояс) может составить от 0,00109 до 0,01763% за плавку в зависимости от марки используемых огнеупоров. Установлено, что наибольший вклад по приросту углерода при производстве динамных марок сталей дает шлаковый пояс, в котором чаще всего используется периклазоуглеродистые марки огнеупоров с содержанием углерода в своем составе на уровне 9 – 13 % (таблица 26).

Таблица 26 – Используемые материалы футеровки сталеразливочных ковшей

№ п/п	Тип футеровки	Содержание углерода в составе огнеупора, %			Поступление углерода в металл, %			Суммарное поступление углерода, %
		шлак. пояс	стена	дно	шлак пояс	стена	дно	
1.	Поставщик 1 «кирпичные стены» + поставщик 4 «бетонное дно».	13	10	н/д	0,00537	0,00953	н/д	0,01491
2.	Поставщик 2 «кирпичные стены» + поставщик 4 «бетонное дно».	12	10	н/д	0,00496	0,00953	н/д	0,01449
3.	Поставщик 3 «кирпичные стены» + поставщик 4 «бетонное дно».	9	9	н/д	0,00372	0,00858	н/д	0,01230
4.	Поставщик 3 «кирпичные стены» + поставщик 5 «бетонное дно».	9	9	н/д	0,00372	0,00858	н/д	0,01230
5.	Поставщик 3 «кирпичные стены» + поставщик 3 «бетонное дно».	9	9	7	0,00372	0,00858	0,00219	0,01449
6.	Поставщик 3 «кирпичные стены»+ поставщик 6 «бетонное дно».	9	9	н/д	0,00372	0,00858	н/д	0,01230
7.	Поставщик 1 монолитные стены и дно + поставщик 3 «шлаковый пояс».	9	10	8	0,00372	0,00953	0,00251	0,01576
8.	Поставщик 5 монолитные стены и дно + поставщик 3 «шлаковый пояс».	9	н/д	н/д	0,00372	н/д	н/д	0,00372
9.	Поставщик 7 монолитные стены и дно + поставщик 3 «шлаковый пояс».	9	н/д	н/д	0,00372	н/д	н/д	0,00372
10.	Поставщик 8 полностью кирпичная футеровка.	12	10	10	0,00496	0,00953	0,00313	0,01763
11.	Поставщик 2 полностью кирпичная футеровка.	1,5	н/д	1,5	0,00062	н/д	0,00047	0,00109
12.	Поставщик 3 полностью кирпичная футеровка.	9	7	7	0,00372	0,00667	0,00219	0,01259

Как видно из таблицы 26 использование кирпичной футеровки поставщика 2 позволяет уменьшить поступление углерода из футеровки в металл при размытии 2 мм за плавку. Если принять, что время нахождения металла в ковше после этапа обезуглероживания и до разливки сокращается на 50% (АЦВ конец обезуглероживания – УДМ – УНРС), суммарно возможное поступление углерода за кампанию составит до 0,000545%.

При рассмотрении существующего процесса обработки металла необходимо отметить, что при высоте шлакового пояса 1200 мм особое значение имеет объем выпущенного металла из конвертера. Объем выпускаемого металла из конвертера позволяет обеспечить уровень свободного борта сталеразливочного ковша, в

среднем, на уровне 260 мм со шлаком. При средней толщине шлака 100 мм нахождение металла в зоне периклазоуглеродистого шлакового пояса составит порядка 840 мм (0,7 высоты шлакового пояса) (фрагмент чертежа на рис. 42).



Рисунок 42 – Фрагмент чертежа сталеразливочного ковша

Следует рассмотреть уменьшение высоты кладки шлакового пояса из углеродсодержащих огнеупоров для снижения площади контакта металла с футеровкой, содержащей до 13% углерода, а в отдельных случаях и до 15%. Данное предложение актуально в виду активного перемешивания расплава инертными газами при обработке низкоуглеродистого сортамента.

Для оценки влияния поступления углерода с не шоткретированной шлаковой зоны в конце этапа обезуглероживания, когда металл уже усреднен по химическому составу, в том числе и по углероду, отобраны две пробы в одно время в двух зонах: в месте поступления металла в всасывающий патрубок и у шлаковой зоны сталеразливочного ковша (рис. 43).

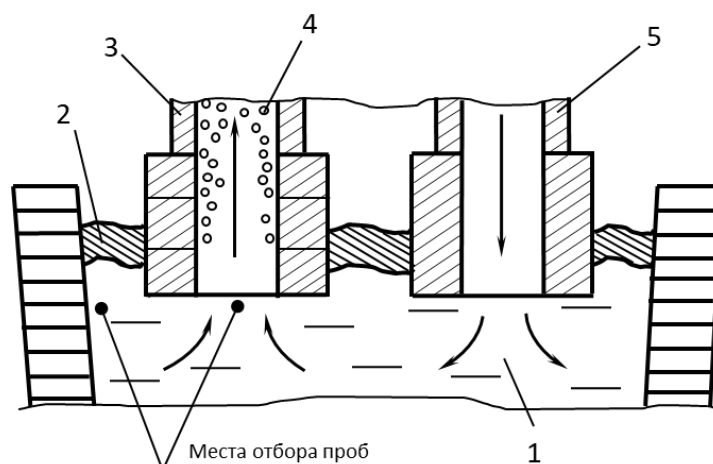


Рисунок 43 – Определение разницы в содержании углерода между составами металла

из под всасывающего патрубка и у шлакового пояса сталеразливочного ковша

1 – расплав жидкого металла; 2 – шлак; 3 – всасывающий патрубок;

4 – лифт-газ; 5 – выпускной патрубок; 6 – сталеразливочный ковш

Содержание углерода определяли методом инфракрасной спектроскопии в центральной лаборатории комбината (ЦЛК) ПАО «НЛМК». Результаты содержания углерода после этапа обезуглероживания под всасывающим патрубком и у шлаковой зоны сталеразливочного ковша приведены в таблице 27.

Таблица 27 – Содержание углерода после этапа обезуглероживания

№ п/п	Содержание углерода под всасывающим патрубком [C], %	Содержание углерода у шлаковой зоны сталеразливочного ковша [C], %	Δ [C], %
1	0,0025	0,0024	-0,0001
2	0,0028	0,0030	+0,0002
3	0,0020	0,0026	+0,0006
4	0,0015	0,0023	+0,0008
5	0,0027	0,0029	+0,0002
6	0,0020	0,0023	+0,0003

Предельная погрешность результатов анализа, согласно ГОСТ 12344-3003, при определении содержания углерода соответствует данным представленные в таблицах 28, 29.

Таблица 28 – Предельная погрешность результатов анализа

Массовая доля углерода	Δ, %
От 0,001 до 0,002 включ.	0,0006
Св. 0,002 до 0,005 включ.	0,0008

Таблица 29 – Основные характеристики метода определения содержания углерода

Химический элемент	ГОСТ	Метод определения	Содержание химического элемента, %	Абсолютная погрешность измерения, %
С	22536.1–88	оптико-эmissionный	0,001 ÷ 0,005 0,005 ÷ 0,010	0,00015 0,00020

Согласно данным предельной погрешности результатов анализа, нельзя утверждать, что имеется явное влияние футеровки на прирост углерода при одновременном отборе проб на химический анализ из зон места поступления металла в всасывающий патрубок и у шлаковой зоны сталеразливочного ковша. Однако, учитывая, что в футеровке шлакового пояса содержание углерода составляет от 9 до 13%, предложено проводить процедуру нанесения низкоуглеродистого огнеупорного слоя (шоткрета) на внутренние стены сталеразливочного ковша с целью исключения науглероживания металла в процессе обработки электротехнических марок сталей.

Помимо этого ведутся работы по проработке рынка огнеупоров с минимальными содержаниями углерода в своем составе без потери служебных характеристик – стойкости. Так перспективным является использование огнеупорных бетонных смесей для сталеразливочных ковшей с содержанием углерода не более 1,5%.

От окончания этапа обезуглероживания до начала разливки металла на УНРС металл в сталеразливочном ковше находится в среднем 1,5 часа, поэтому использование сталеразливочных ковшей с низким содержанием углерода в составе футеровки является одним из важных путей снижения науглероживания

металла после этапа обезуглероживания на АЦВ, в том числе в процессе производства низкоуглеродистого сортамента ЭИС.

Оценим возможный количественный прирост углерода из поверхностного слоя огнеупоров сталеразливочного ковша, пропитанного металлом предыдущих плавов с относительно высоким содержанием углерода. Осуществлен расчет поступающего углерода в металл исходя из следующих допущений: диаметр внутреннего объема ковша 3 м; высота футеровки, контактирующая с металлом – 3,5 м. Принимаем: футеровка пропитана металлом на глубину 2 мм; соотношение между огнеупором и металлом, в пропитанном слое, 50 % на 50 %; содержание углерода в металле, находящемся в порах огнеупора, 0,01 %. Объем футеровки, которая пропитана металлом составляет 0,08 м³ (стены + дно). При принятых допущениях и то, что в футеровка содержит 312,4 кг, в металл из футеровки может попасть углерода – 0,000208 %. Если в предыдущей плавке металл содержал около 0,1 %, то из металла, находящегося в порах огнеупорной футеровки, может поступать около 0,000208 % углерода, то есть в 10 раз больше.

Аналогичные расчеты проведем для уточнения возможного поступления углерода из металла, находящегося на поверхности рабочего слоя футеровки ковша. Его толщина может достигать от 2 до 10 мм. В первом приближении можно принять среднюю величину 5 мм. В этом случае, объем металла, находящегося на стенках и дна сталеразливочного ковша, составит 0,2 м³. Если на предыдущей плавке содержание углерода было в пределах 0,1 %, прирост углерода может составить около 0,00104 %. Как правило, слой гарнисажа достигает 10 мм и более в этом случае прирост углерода может составить около 0,00123 %. На одной из плавов использовали ковш с гарнисажем от предыдущей плавки, в котором металл содержал около 0,17 % углерода. Прирост углерода только из гарнисажа мог составить около 0,00209%.

Однако в ходе сравнительного анализа содержания углерода после обработки в конвертере и перед обработкой на АЦВ показало отсутствие статистически значимого различия (рис. 44). Ввиду того, что выдержка металла в сталеразливочном ковше от конвертера до АЦВ составляет в среднем 69 минут

(Конвертер – УПК - АЦВ), можно предположить, что в данном случае происходит усреднение расплава по содержанию углерода.

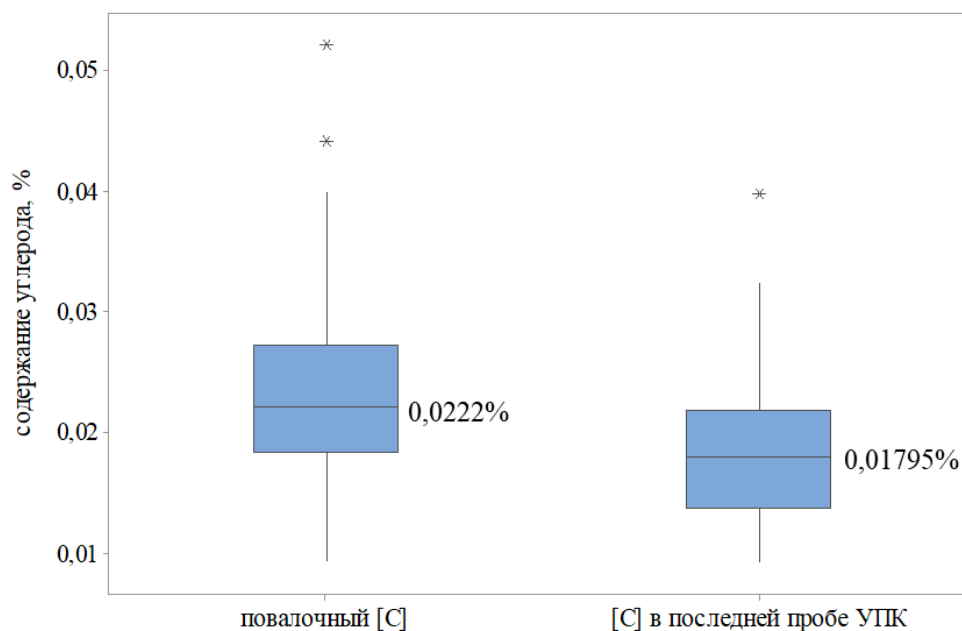


Рисунок 44 – Сравнительный анализ содержаний углерода после обработки в конвертере и перед обработкой на АЦВ

Полученные результаты позволили рекомендовать сталеразливочные ковши к использованию, для обработки низкоуглеродистого металла электротехнической стали рассматриваемой группы, только те, которые прежде применяли для работы с расплавом, содержащим менее 0,05% углерода, либо рассмотреть возможность создания отдельного парка сталеразливочных ковшей при производстве низкоуглеродистого сортамента с содержанием углерода менее 0,003%.

Проведено исследование по возможному увеличению углерода за счет торкретирующей массы наносимой на патрубки вакууматора. Гипотеза заключается в том, что данный слой может пропитываться металлом при опускании патрубков в расплав и иметь содержание углерода близкое к начальному перед этапом обезуглероживания, углерод, который в дальнейшем может переходить обратно в расплав.

По окончании кампании выплавки низкоуглеродистых марок сталей вакуумная камера выводится из эксплуатации по стойкости (средняя стойкость

вакуумкамеры – 50 плавов). Осуществляется замена огнеупорного материала рабочего слоя внутреннего пространства вакуумкамеры, устанавливаются новые патрубки, на которые наносится высокомагнезиальная безуглеродистая торкретирующая масса. Далее в процессе эксплуатации, через каждые 4 – 6 плавов, осуществляется повторное нанесение торкретирующей массы без удаления старого слоя (рис. 45).



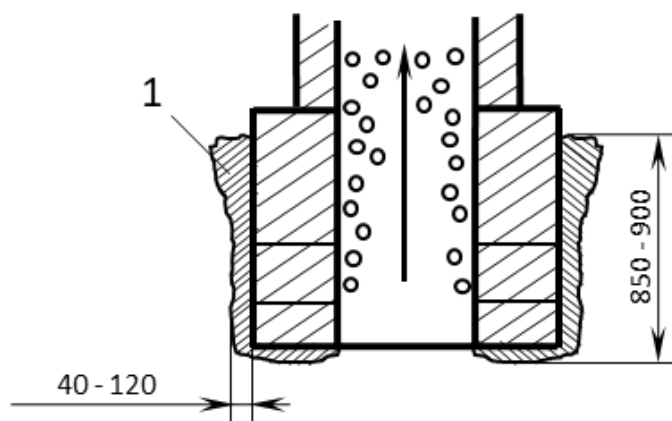
Рисунок 45 – Нанесение торкретирующей массы на патрубки вакуумкамеры между кампаниями выплавки низкоуглеродистого сортамента

Наносимый слой составляет $5 \div 10$ мм в зависимости от локального износа участка патрубка.

Осуществлен отбор пробы среза слоя торкретирующей массы с остатками шлакометаллической составляющей от предыдущих кампаний (рис. 46, а), где толщина (намороженного слоя) варьируется от 40 до 120 мм за время эксплуатации вакуумкамеры. Наблюдения показали, что имеет место четкое чередование слоев шлакометаллической составляющей и торкретирующей массы.



а)



б)

Рисунок 46 – Слой огнеупорного материала, наносимого на патрубки вакуумкамеры

а) фрагмент огнеупорного слоя, б) схематичное изображение толщины огнеупорного материала на патрубке вакуумкамеры, 1 – огнеупорный слой

Результаты химического анализа показали, что среднее содержание углерода в слое торкретируемого огнеупорного материала с шлакометаллической настелью составляет для всасывающего патрубка – 0,045% и выпускного патрубка – 0,069%. Это говорит о потенциальном науглероживании металла за счет остаточного углерода патрубков вакуумкамеры после этапа обезуглероживания. При принятии допущения, что слой торкретируемой массы с шлакометаллической составляющей имеет среднюю толщину 80 мм, плотность слоя – 5 т/м^3 , износ слоя за плавку – 1 мм, то возможное растворение слоя с двух патрубков за цикл обработки металла на АЦВ составит 40 кг. Такое количество материала, при содержании углерода 0,069%, способно внести углерода в расплав до 0,0000184%.

Необходимо отметить, что в процессе обработки наблюдается разрушение торкретного слоя (рис. 47).



а)



б)

Рисунок 47 – а) образование трещин на огнеупорном слое по итогам проведенной плавки, б) разрушение (отслоение) огнеупорного материала в процессе обработки (стрелками указаны места повреждений)

Появление трещин на огнеупорном слое во время процесса обработки и последующее его разрушение негативно сказываются на общей задаче по декарбонизации, что еще раз доказывает необходимость снижения начального углерода перед обработкой на АЦВ до уровня не более 0,025% с целью снижения поступления последнего с огнеупорного слоя патрубков в совокупности с проведением промывочных кампаний вакуумкамеры перед приемом ЭИС с низким уровнем углерода в конце процесса [97].

В процессе анализа промышленных плавов обработки металла на АЦВ выделено, что на отдельных плавках имеются выпадки по содержанию углерода до 0,0035%. Сделано предположение о влиянии межплавочного простоя АЦВ на увеличение содержания углерода в расплаве, поскольку агрегат имеет периодический режим работы и в межплавочный простой находится под газокислородным прогревом.

Для 270 плавов вакуумированной ЭИС 4-й группы легирования (45 серий), обработанных на АЦВ КЦ-1, проведен сравнительный анализ содержания

углерода. Проведено сравнение массовой доли углерода в первой плавке серии (C_1 – содержание углерода в первой плавке серии после этапа обезуглероживания на АЦВ) и среднее содержание углерода в последующих плавках соответствующих серий ($C_{cp} = \frac{C_2 + \dots + C_n}{n-1}$, $C_2 \dots C_n$ – содержание углерода в последующих плавках серии, где n – номер плавки в серии).

На рис. 48 приведен графический анализ сравнения содержания углерода C_1 в первой плавке серий и среднего содержания углерода C_{cp} в последующих плавках.

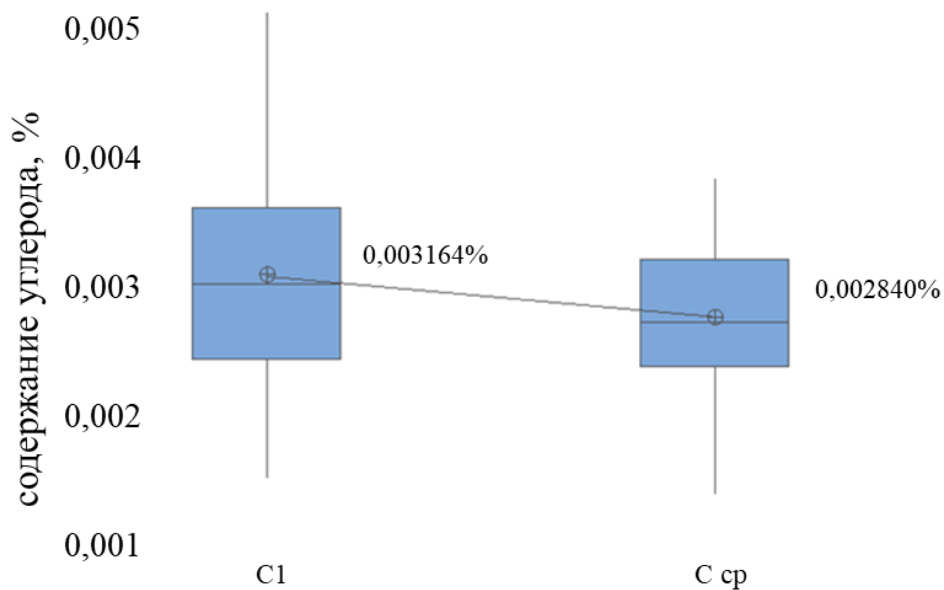


Рисунок 48 – Графический анализ сравнения содержания углерода C_1 в первой плавке серий и среднего содержания углерода C_{cp} в последующих плавках соответствующих серий

Как видно из рис. 48, содержание углерода в первой плавке серий (C_1) выше среднего содержания углерода в последующих плавках (C_{cp}) и составляет 0,003164% и 0,002840% соответственно. Различие вышеуказанных величин двух сравниваемых массивов данных подтверждается статистически, так как $P\text{-Value} \leq 0,05$ (рис. 49).

Null hypothesis	$H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$	
Alternative hypothesis	$H_1: \mu_1 - \mu_2 > 0$	
T-Value	DF	P-Value
2,03	64	0,023

Рисунок 49 – Статистическая проверка различий содержаний углерода двух массивов данных в первой плавке серий и среднего содержания углерода в последующих плавках соответствующих серий

Повышенное содержание углерода в первой плавке серий связано с наличием на внутренних стенках вакуумкамеры и патрубков продуктов горения природного газа (сажи), которые осаждаются в период разогрева. Для исключения влияния данного фактора предложено проводить промывочные плавки неответственного назначения перед приемом ЭИС с пониженным содержанием углерода. Это позволит удалить с рабочих поверхностей вакуумкамеры продукты горения природного газа (сажи), образованного в период разогрева, и снизить прирост массовой доли углерода на первой плавке серий (рис. 50).



Рисунок 50 – Прогрев вакуумкамеры перед приемом кампании динамных марок сталей

Необходимость проведения промывочных кампаний для минимизации прироста углерода также подтверждается результатами работы докторской работы автора Семина А.Е. [47].

Для проверки влияния промывочных кампаний в технологию производства ЭИС 4-й группы легирования на АЦВ внесены следующие дополнения: перед обработкой серии ЭИС на АЦВ планируют промывочную плавку (оптимально – сортамент 08Ю и аналоги (марки стали с содержанием углерода не более 0,03-0,05%, длительность обработки 15-20 минут)). Обработку промывочной плавки необходимо произвести непосредственно перед обработкой серии ЭИС (завершение вакуумирования – не позднее чем за 20 минут до начала обработки динамной стали). По данной технологии обработали 36 серий ЭИС 4-й группы легирования, после чего провели сравнительный анализ содержания углерода для серий с использованием промывочных плавков и без.

На рис. 51 представлен график сравнения разницы содержания углерода ($\Delta C = C_1 - \frac{C_2 + \dots + C_n}{n-1}$, где C_1 – содержание углерода в первой плавке серии после этапа обезуглероживания на АЦВ, $C_2 \dots C_n$ - содержание углерода в последующих плавках серии, где n – номер плавки в серии) для серий ЭИС с использованием промывочных плавков и без.

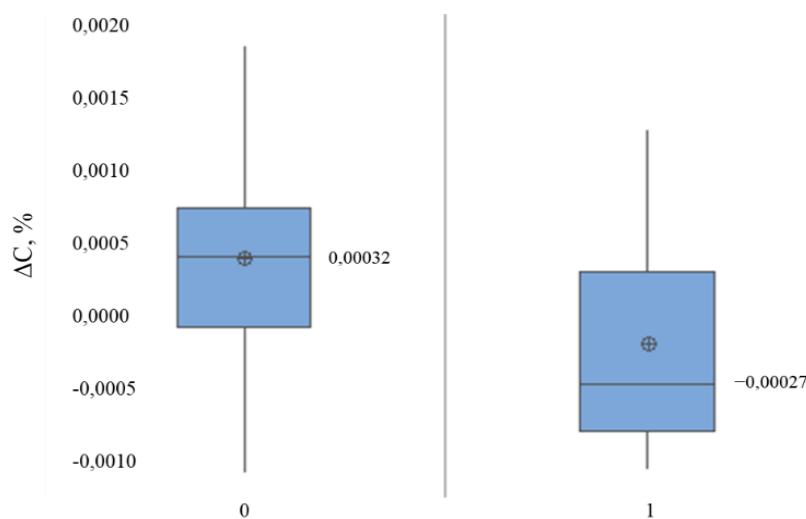


Рисунок 51 – Изменение разницы содержания углерода для серий, обработанных с использованием промывочных плавков – 1 и без – 0

Из рис. 51 видно, что среднее значение изменения содержания углерода в первой плавке по сравнению с последующими для серий, обработанных с использованием промывочных плавков значительно ниже, чем в сериях без их использования. Разница составляет 0,00059%.

Таким образом, можно утверждать, что промывочные плавки позволяют снизить прирост углерода из поверхностного слоя гарнисажа вакуумной камеры.

Ниже приведены результаты исследований поступления углерода из применяемых ферросплавов. Одним из весомых источников поступления углерода является присадка ферросилиция в ЭИС. Для легирования стали кремнием (до 3%) на ПАО «НЛМК» используют ФС-75 с содержанием углерода, как правило, не более 0,02%. Входной контроль показал среднее содержание углерода в ферросплаве на уровне 0,016%. Анализ заводских плавков показал, что средний расход ферросилиция принят на всю плавку (150 т) – 6300 кг. С учетом принятого содержания углерода в ферросилиции и 100% усвоения поступление последнего в металл составит 1,008 кг или 0,000672%. Данный показатель при требовании к стали по содержанию углерода, не более 0,0030%, весьма значим, для перспективной стали с содержанием углерода не более 0,0020 % еще более критичен. Проработана возможность использования ферросплавов альтернативных поставщиков. Предпочтение было отдано FeSi с содержанием углерода до 0,01% (Поставщик «В», таблица 30), где среднее содержание углерода составило 0,008%. Следовательно, в металл потенциально может попасть 0,00034% С.

Таблица 30 – Сравнительные характеристики FeSi75 двух поставщиков

Наименование поставщика	С, %
Поставщик «А»	Данные из сертификатов
	0,02
	Результаты входного контроля
Поставщик «В»	0,010 – 0,024
	Данные из сертификатов
	0,0069 – 0,014
	Результаты входного контроля
	0,008 – 0,016

Проведена серия плавов с использованием ферросилиция поставщика «В» с содержанием углерода до 0,01%. Использование FeSi с низким содержанием углерода, на опытной выборке плавов, показало снижение углерода в маркировочной пробе, что также подтверждается статистически при сравнении средних величин полученного углерода двух массивов данных по итогам использования ферросилиция с содержанием углерода до 0,02% и до 0,01% соответственно, поскольку ($P\text{-Value} \leq 0,05$) (рис. 52).

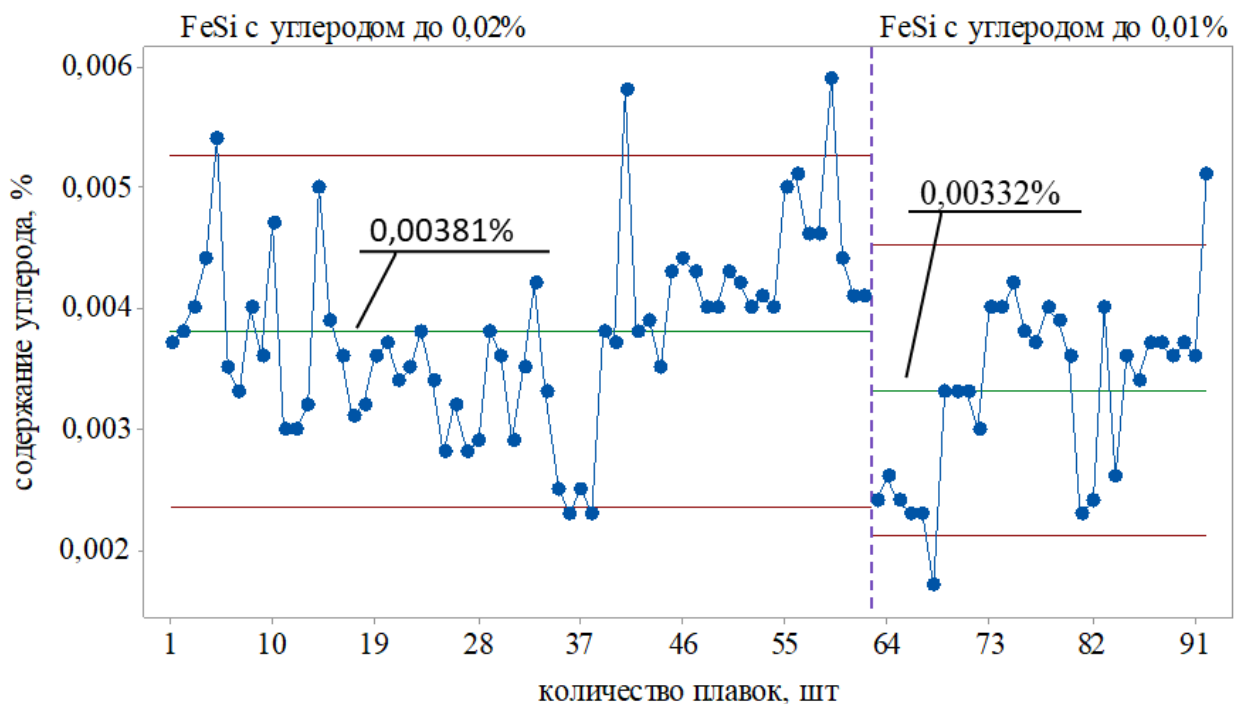


Рисунок 52 – Содержание углерода в маркировочной пробе в зависимости от содержания углерода в FeSi75

Балансовые расчеты также подтверждают снижение прироста углерода при использовании FeSi75 с содержанием до 0,01% против традиционно используемого FeSi75 с содержанием углерода до 0,02%. При среднем содержании углерода в ферросплаве 0,008% прирост углерода составил 0,00034% против 0,00067% по ранее используемой технологии.

Рассмотрим дополнительные источники поступления углерода при использовании расходных материалов. В процессе выплавки ЭИС на всех технологических переделах используются пробоотборники для отбора проб на

химический анализ и термопары для замера температуры расплава. На каждом переделе, после этапа обезуглероживания (АЦВ, УДМ, УНРС) осуществляется использование в среднем до 2-х пробоотборников и 3-х термопар.

Осуществлено взвешивание термопар и пробоотборников до использования и после (таблица 31).

Таблица 31 – Сравнительный расход бумажной гильзы при погружении в металл

Материал	Вес не использованного материала, г	Вес использованного материала, г	Δ, г
Термопара	366,7	267,3	99,4
Пробоотборник	516,7	416,6	100,1

Как видно из таблицы 31 поступление углерода только от разового использования термопары или пробоотборника может составлять около 0,1 кг. От момента окончания этапа обезуглероживания до разливки стали технологический персонал использует в среднем 6 пробоотборников и 7 термопар за плавку. Учитывая, что погружение данных расходных материалов в жидкий расплав осуществляется в среднем на $\frac{1}{2}$ длины бумажной гильзы, то максимальное количество углерода, которое может поступить в металл, составит порядка 0,650 кг. При объеме металла в сталеразливочном ковше в 150 т поступление углерода в металл составит 0,00043%.



а) Бумажная гильза термопары до использования и после
б) Бумажная гильза пробоотборника до использования и после

Рисунок – 53

Исходя из полученной информации, рекомендуются мероприятия по оптимизации отбора проб на химический анализ, замеров температуры в сторону уменьшения.

Произведена оценка возможного поступления углерода с пылью, находящаяся на металлоконструкциях агрегатов и оборудования:

- с элементов АЦВ, после вакуумной обработки металла и подъема вакуумкамеры;
- с элементов кранового оборудования при подъеме и опускании ковша (мост крана, траверса);
- с конструкций УДМ при подаче ферросплавов посредством лотка, опускании фурмы и т. д.

Среднее содержание углерода в пыли, собранной с металлоконструкций составило 2,17%. При экспертном принятии количества попавшего углерода, от завершения обработки металла на АЦВ, обработки на УДМ и до подачи сталеразливочного ковша на разливку, 2 кг содержание углерода в металле увеличится на 0,0000289%.

При проведении анкетирования (метода экспертных оценок) цеховыми специалистами высказано предположение, что возможно поступление углерода в расплав из применяемых шлакообразующих в процессе производства, присадка, которых осуществляется на выпуске металла из конвертера и, при необходимости, на установке «Печь-ковш». В качестве компонентов шлакообразующих используются: известь металлургическая собственного производства ИС-1, высокоглиноземистый материал (ВГ). Проведенный химический анализ данных материалов показал, что содержание углерода варьируется от 1,76 – 11,4%.

Последняя отдача извести и ВГ-материала осуществляется в начальный период обработки на УПК, после чего следует нагрев металла и гомогенизация шлака. Общая обработка металла на участке «Печь-ковш» составляет, примерно, 30 ÷ 35 минут, перемещение сталеразливочного ковша на участок АЦВ – 10 минут, этап обезуглероживания – 20 минут. Следовательно, минимальная продолжительность обработки под вновь наведенным шлаком составляет 60 минут. Примем, что за данный период времени весь содержащийся в шлакообразующих углерод перейдет в расплав.

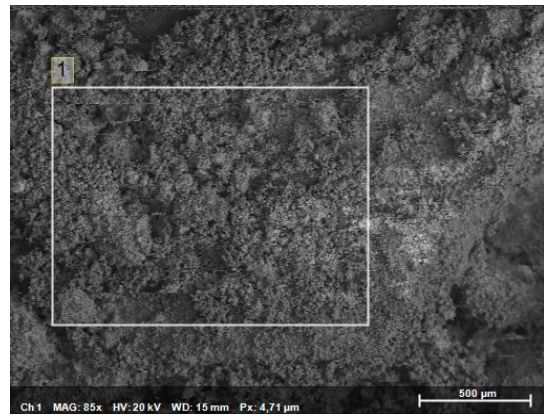
Совместно с ГНЦ РФ АО «НПО «ЦНИИТМАШ» рассмотрена гипотеза о наличии в составе шлакообразующих тугоплавких соединений, например, карбида кальция с температурой плавления ($\approx 2300^{\circ}\text{C}$). Рассматривалась идея о возможном науглероживании расплава ЭИС углеродом шлака, после этапа обезуглероживания на АЦВ и обработки на УДМ, диффузионным способом за счет разложения CaC_2 перед разливкой на УНРС.

На рис. 54 приведены результаты анализа химического состава предоставленной извести. Видно, что более 90% массы исследованного материала составляют кислород и кальций (углерод в данном исследовании не определялся). Остальные элементы по совокупной относительной массе не превосходят 2% общей.



Spectrum	O	Mg	Ca
1	49,06	0,96	49,98

а)



Spectrum	O	Mg	Ca
1	44,31	1,16	54,53

б)

Рисунок 54 – Химический состав извести (а)-крупных частиц (б)-мелкой фракции

Результаты рентгеноструктурного исследования фазового состава извести представлены на рис. 55.

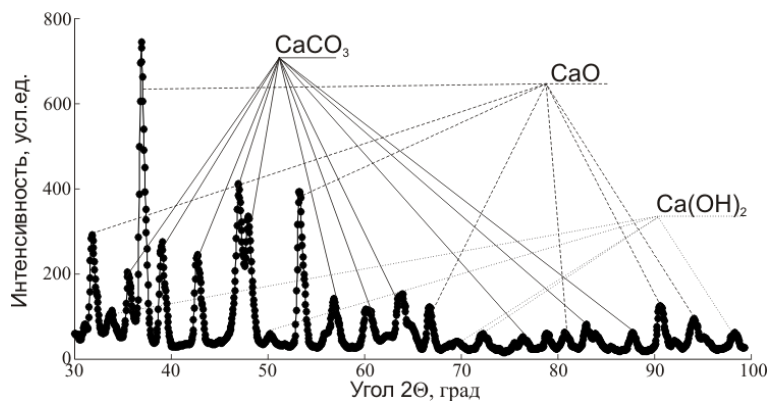


Рисунок 55 – Диффрактограмма извести

По результатам анализа диффрактограммы установлено, что фазовый состав извести представлен основной фазой CaCO_3 , фазой оксида кальция CaO , а также малой долей гидроксида кальция Ca(OH)_2 . Присутствие карбидов кальция типа CaC_2 не обнаружено.

Сопоставляя результаты анализа химического и фазового состава можно вычислить, что соотношение массовых долей основных составляющих $M(\text{CaCO}_3):M(\text{CaO})=3:1$.

На рис. 56 представлены результаты анализа химического состава ВГ-материала.

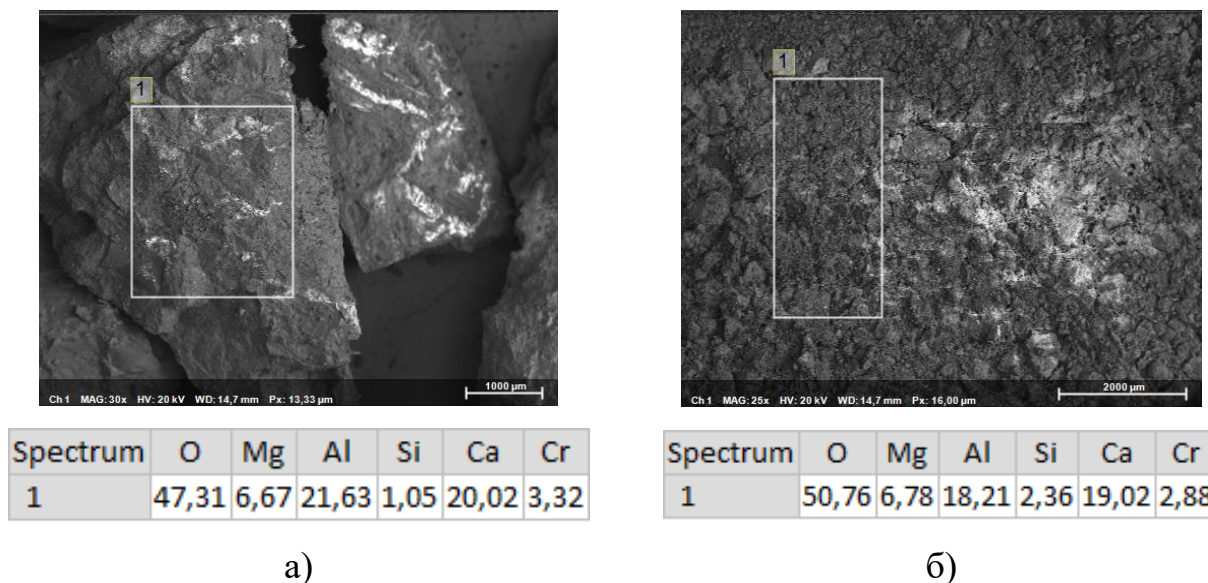


Рисунок 56 – Химический состав ВГ-материала (а)-крупных частиц (б)-мелкой фракции

Видно, что основными составляющими материала являются кислород, алюминий, кальций, а также магний. Совокупный вклад остальных элементов не превышает 5%.

Дифрактограмма ВГ материала представлена на рис. 57. Точная идентификация дифракционных пиков затруднена наличием большого количества сложных оксидов алюминия, кальция и магния типа $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$. Отмечено, что чистых оксидов, типа Al_2O_3 , MgO или CaO в исследуемом материале не наблюдается.

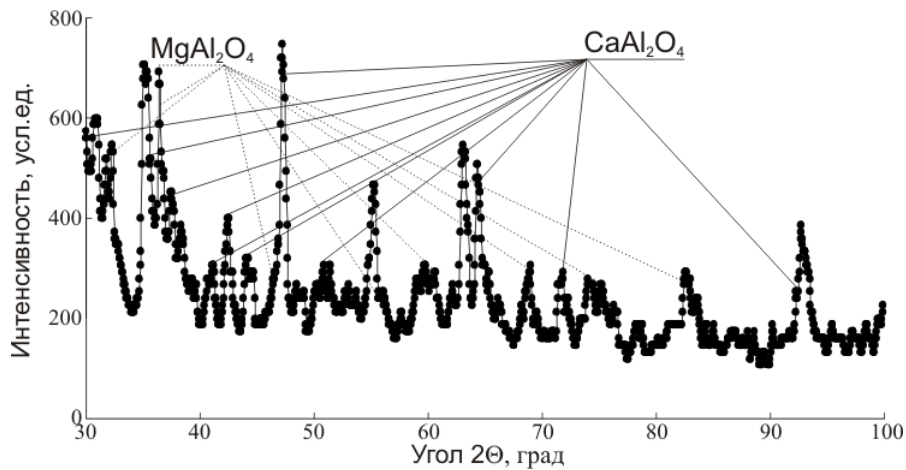


Рисунок 57 – Дифрактограмма ВГ-материала

Исследования, проведенные совместно с ГНЦ РФ АО «НПО «ЦНИИТМАШ» не подтвердили наличие тугоплавких соединений, таких как CaC_2 . Следовательно, предполагать, что науглероживание расплава возможно за счет шлакообразующих нельзя.

В таблице 32 представлена совокупность результатов работы по исследованию поступающего в расплав углерода после этапа обезуглероживания.

Таблица 32 – Сводная таблица возможного поступления углерода

№ п/п	Источник поступления углерода	Максимальное поступление, %
1.	огнеупоры сталеразливочного ковша, в том числе:	
	дно	0,00313
	стены	0,00953
	шлаковый пояс	0,00537
2.	рабочий слой футеровки ковша пропитанный остатками предыдущей плавки, при содержании С в металле 0,1%	0,00002
3.	остатки металла на рабочем слое футеровки от предыдущей плавки с содержанием углерода 0,1%	0,00104
4.	ферросплав (FeSi75)	0,00067
5.	патрубки вакуумкамеры	0,00002
6.	вспомогательные материалы (пробоотборники, термодары)	0,00043
7.	пыль металлоконструкций агрегатов	0,00003
	Итого:	0,02024

Приведенное суммарное значение возможного поступления углерода в расплав в процессе производства ЭИС требует особого внимания инженерного и технологического персонала при производстве особонизкоуглеродистого сортамента. Без учета полученных расчетных результатов производимая сталь, с содержанием углерода менее 0,002% после этапа обезуглероживания, будет переведена в несоответствующую продукцию.

В процессе разливки ЭИС произведен отбор проб на содержание углерода и серы через равные промежутки остатков металла в сталеразливочном ковше из промежуточного ковша УНРС: 120 т, 90 т, 60 т и 30 т в кампании, состоящей из шести плавов (Приложение 2). Об изменении содержания серы в сталеразливочном ковше в зависимости от объема оставшегося металла будет сообщено ниже. Отбор проб из промежуточного ковша в момент открытия шиберного затвора вновь установленного сталеразливочного ковша на стенд не осуществлялся по причине смешения металла с металлом предыдущей плавки, следовательно, содержание углерода, соответствующее объему 150 т, отобрано на предшествующем этапе обработки – УДМ (последняя проба) (таблица 33).

Таблица 33 – Содержание углерода в металле по ходу разливки на УНРС

№ плавки	Остаток металла в промежуточном ковше УНРС, т				
	150	120	90	60	30
1	0,0028	-	0,0052	0,0039	0,0035
2	0,0013	0,0034	0,0025	0,0028	0,0048
3	0,0027	0,0030	0,0033	0,0030	0,0033
4	0,0051	0,0033	0,0038	0,0035	0,0039
5	0,0023	0,0034	0,0032	0,0030	0,0032
6	0,0029	0,0029	0,0030	0,0026	0,0029

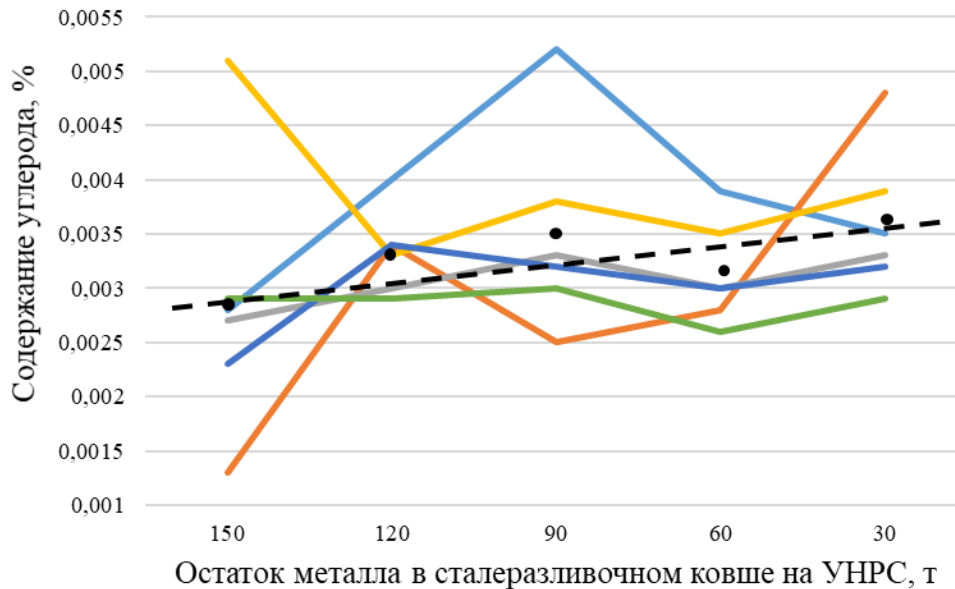


Рисунок 58 – Изменение содержания углерода в период разливки металла на УНРС

— — — — — - средняя линия

Представленный графический рис. 58 показывает, что происходит увеличение содержания углерода, в среднем на 0,0076% (футеровка промежуточного ковша, стакан-дозаторы, стопор-моноблоки, ШОС и т. д.) за период 40 ÷ 70 минут в зависимости от сечения разливаемого слитка. Влияние углерода огнеупорных материалов, ШОС и т. д. в работе не учитывалось в виду достаточности получения заявленных магнитных свойств на последующих переделах.

4.6. Теоретическое обоснование возможности глубокой десульфурации на оборудовании ПАО «НЛМК»

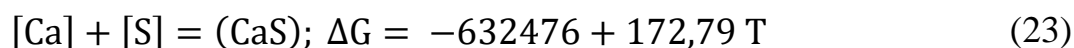
Анализу технологических процессов производства электротехнической изотропной стали с низким содержанием серы уделяется повышенное внимание исследователями-металлургами России и за рубежом. Эту марку стали можно отнести к особо чистым сталям, так, содержание серы в ней не должно превышать 30 ppm, в ряде случаев 10 ppm. Превышение содержания указанной примеси в стали существенно снижает ее эксплуатационные свойства, что определяет эффективность работы различных элементов электрооборудования электрических машин.

Сера образует со многими элементами сульфидные неметаллические включения, которые снижают механические свойства стали. В настоящее время появились две тенденции получения качественного металла с высокими эксплуатационными свойствами. Первая – это максимально возможное удаление серы из металла, достижение ее содержания $< 0,005\%$. Вторая – получение сульфидных включений благоприятной формы с повышенными механическими свойствами [67]. ПАО «НЛМК» придерживается первой тенденции, целью которой является обеспечение содержания серы в готовом металле не более 0,002%.

Наиболее эффективно очищение металла от серы производится с помощью шлака. Подбором соответствующего состава шлака можно обеспечить высокую полноту очищения металла от серы. На практике равновесное распределение серы между металлом и шлаком не достигается. Введение СаО в шлак значительно снижает коэффициент активности серы в шлаке и тем самым способствует переходу серы в шлак.

Как было отмечено ранее отвечающие анализируемым условиям КЦ-1 ПАО «НЛМК» процесс десульфурации можно описать формулами (3), (4).

Для упрощения и оценки термодинамически обоснованной степени десульфурации расплава кальцием опишем процесс ниже приведенной реакцией:



$$K = \frac{a_{\text{CaS}}}{[\text{Ca}] \cdot [\text{S}] \cdot f_{[\text{CaS}]} \cdot f_{[\text{S}]}} \quad (24)$$

В этом случае, равновесное содержание серы в металле определяется из выражения:

$$[\text{S}] = \frac{a_{\text{CaS}}}{[\text{Ca}] \cdot K \cdot f_{[\text{CaS}]} \cdot f_{[\text{S}]}} \quad (25)$$

Содержание кальция зависит, как известно, от окисленности металла и упругости его пара. Примем крайние значения, в пределах которых можно с определенной степенью достоверности определить термодинамически обусловленную глубину десульфурации. Примем, что содержание кальция в металле измеряется в пределах 0,01 до 0,001%; активность (CaS) от 1 до 10^{-2} . При этих условиях равновесное достижимое содержание серы в металле находится в пределах $10^{-4} \div 10^{-5}\%$ (1 ÷ 0,1 ppm). В реальных условиях при рафинировании металла в обычных условиях это практически недостижимо.

Одним из направлений работы явилась проработка возможных альтернативных путей поступления серы в расплав, например, с расходными материалами таких как известь, ферросплавами.

Для этой цели произведен отбор и определение содержания химических элементов в используемой извести (таблица 34).

Таблица 34 – Химический состава извести

Маркировка	CaO, %	SiO ₂ , %	MgO, %	Al ₂ O ₃ , %	P ₂ O ₅ , %	C, %	S, %
Известь-1	55,6	0,63	0,72	0,21	-	11,4	0,048
Известь-2	77,4	1,14	0,91	0,32	-	4,26	0,054
Известь-3	84,6	1,16	1,07	0,32	-	1,76	0,052

Из таблицы 34 видно, что содержание серы в извести, которое подается на металлургических агрегатах (конвертер, УПК), находится на высоком уровне

0,048 ÷ 0,054%. В данном случае при низком содержании CaO химический потенциал компонента будет способствовать сере покинуть шлаковую фазу и перейти в расплав. При среднем расходе извести в конвертере 13 т на плавку и при среднем содержании серы в извести 0,051% потенциальный переход серы в расплав может составить 0,0044% (при массе плавки 150 т). Таким образом, необходимо обратить внимание на содержание компонентов при проведении входного контроля используемой извести.

Поступление серы в ЭИС также возможен с применяемым, в большом количестве, ферросилиции. Для оценки содержания серы в ферросплаве были отобраны не менее 10 проб с разных участков партии. Данная выборка была усреднена и направлена на проведение испытаний (Приложение 3). Исходя из среднего расхода ферросилиция на всю плавку (150 т) в количестве 6300 кг и среднего содержания серы в ферросилиции на уровне 0,0025%, поступление последнего в расплав составит 0,1575 кг, что соответствует, примерно, 0,00011 % S в металле.

Проведем анализ распределения серы между шлаком и металлом на этапах обработки (УПК – АЦВ – УДМ – УНРС) воспользовавшись фактическими данными по содержанию последнего в виде растворенного в металле и общего содержания в шлаке отмеченные в главе 3.

Коэффициент распределения серы между шлаком и металлом, служащий для оценки рафинирующей роли шлака имеет вид (26) [67, 98, 99]:

$$L_S = \frac{(\%S)}{[\%S]} = \frac{N_{(CaS)}}{[\%S]} = K_1 \frac{f_{[S]} \gamma_{(CaO)} N_{(CaO)}}{\gamma_{(CaS)} \gamma_{(FeO)} N_{(FeO)}} \quad (26)$$

где $\gamma_{(CaS)}$, $\gamma_{(FeO)}$, $\gamma_{(CaO)}$, $f_{[S]}$ – коэффициенты активности CaS, FeO, CaO, S.

Из этого выражения можно заключить, что для обеспечения полноты десульфурации необходимы следующие условия:

- высокая активность и, соответственно, содержание CaO в шлаке;

- низкое содержание FeO в шлаке, пониженная окислительная способность шлака, низкая активность FeO в шлаке.

В таблице 35 представлены сводные данные по содержанию серы в металле и шлаке, а также результат по коэффициенту распределения согласно формуле (26).

Таблица 35 – Сводная таблица данных по содержанию серы в металле и шлаке

Место отбора проб	(S)	[S]	L_S	Средняя величина L_S
Повалка конвертера	0,090	0,0034	26,47	20,32
	0,060	0,0030	20,00	
	0,070	0,0030	23,33	
	0,070	0,0032	21,88	
	0,060	0,0041	14,63	
	0,050	0,0032	15,63	
УПК перед отдачей на АЦВ	0,070	0,0048	14,58	21,25
	0,100	0,0041	24,39	
	0,090	0,0045	20,00	
	0,090	0,0045	20,00	
	0,10	0,0041	24,39	
	0,070	0,0029	24,14	
АЦВ после обезуглероживания, перед отдачей I порции FeSi	-	0,0053		18,10
	0,057	0,0041	13,90	
	0,058	0,0041	14,15	
	0,054	0,0045	12,00	
	0,061	0,0041	14,88	
	0,064	0,0018	35,56	
АЦВ перед отдачей II порции FeSi	0,066	0,0047	14,04	16,00
	0,077	0,0040	19,25	
	0,055	0,0042	13,10	
	0,038	0,0044	8,64	
	0,052	0,0040	13,00	
	0,056	0,0020	28,00	
АЦВ перед отдачей алюминия	0,065	0,0045	14,44	12,40
	0,049	0,0040	12,25	
	0,032	0,0043	7,44	
	0,037	0,0045	8,22	
	0,038	0,0042	9,05	
	0,046	0,0020	23,00	

Место отбора проб	(S)	[S]	L_s	Средняя величина L_s
АЦВ в конце обработки	-	0,0051		15,54
	0,058	0,0039	14,87	
	0,068	0,0045	15,11	
	0,055	0,0045	12,22	
	0,065	0,0041	15,85	
	0,053	0,0027	19,63	
УДМ перед обработкой	0,13	0,0035	37,14	28,53
	0,10	0,0025	40,00	
	0,06	0,0035	17,14	
	0,07	0,0039	17,95	
	0,08	0,0045	17,78	
	0,07	0,0017	41,18	
УДМ в конце обработки перед УНРС	0,35	0,0021	166,67	87,92
	0,17	0,0017	100,00	
	0,16	0,0027	59,26	
	0,14	0,0029	48,28	
	0,14	0,0021	66,67	
	0,13	0,0015	86,67	

Данные результаты коэффициента распределения представлены в графическом виде (рис. 59).

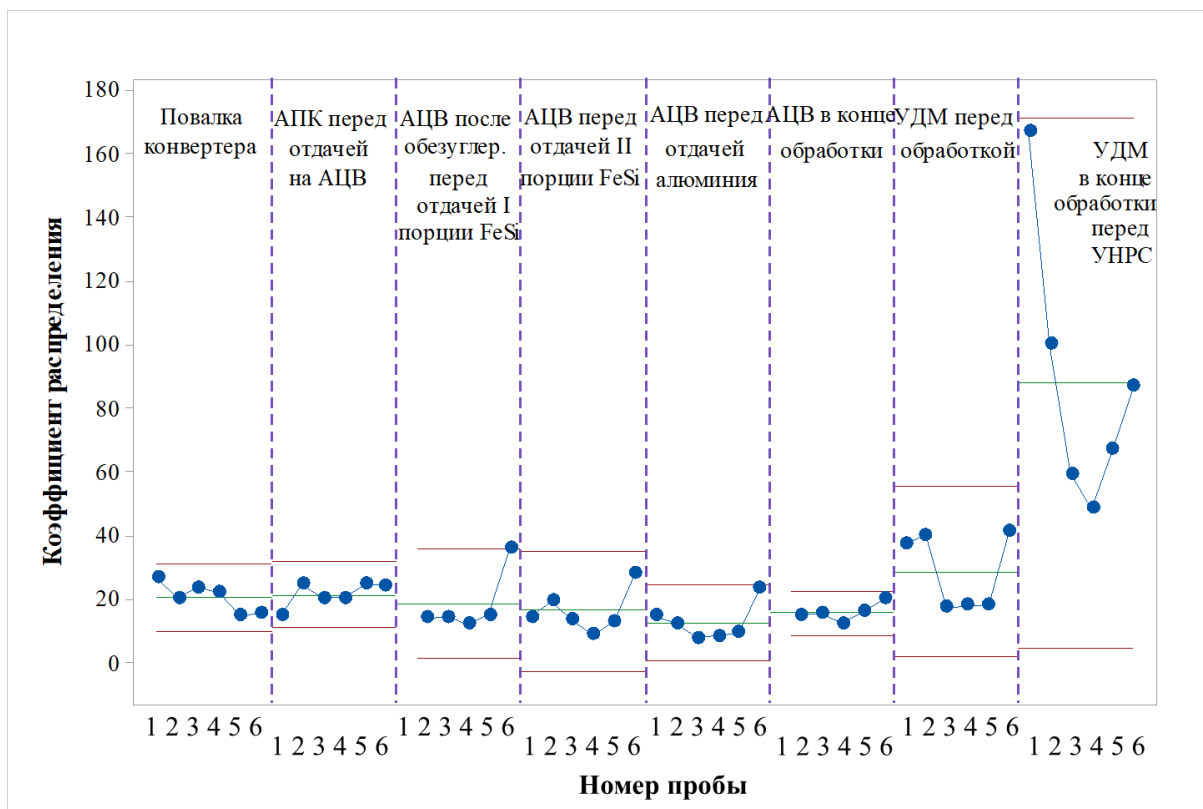


Рисунок 59 – Фактические результаты коэффициента распределения серы (L_S) между шлаком и металлом

Как видно из рис. 59, коэффициент распределения серы практически не изменяется на этапах ковшевой обработки металла от конвертера до АЦВ. Но можно наблюдать, что повышение L_S начинается с началом обработки на УДМ.

Для проведения оценки возможной десульфурации в процессе этапа обезуглероживания на АЦВ наведенным шлаком проведен дополнительный отбор металла на содержание серы. Как видно из рис. 60, снижение содержания S не происходит по ходу этапа обезуглероживания.

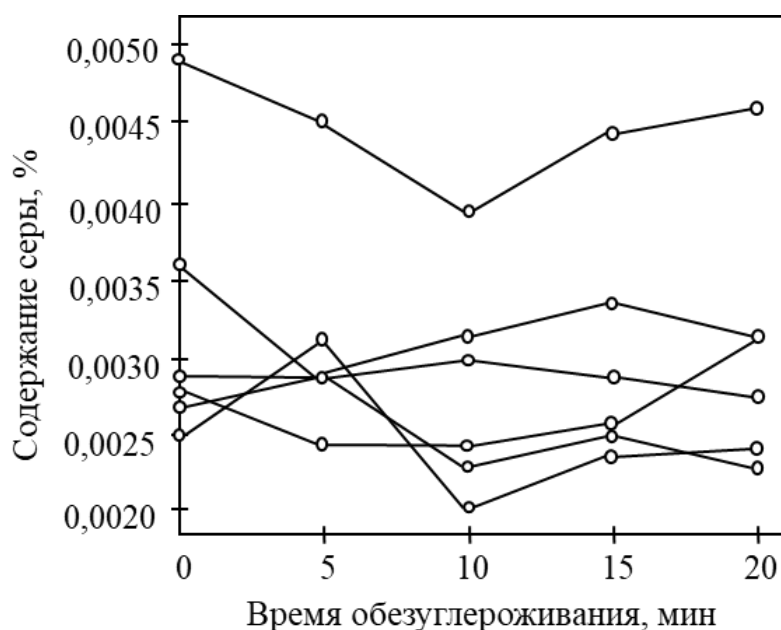


Рисунок 60 – Изменение содержания серы во время этапа обезуглероживания на АЦВ

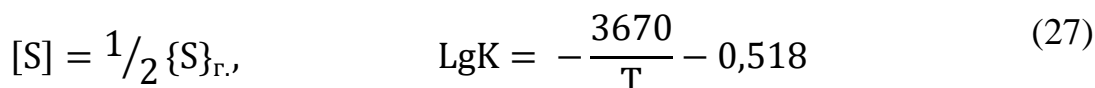
Однако обращая внимание на снижение окисленности шлака за весь период обработки расплава (таблицы 9 – 16) существуют основания для проведения исследования глубокой десульфурации по окончании этапа обезуглероживания и разработки необходимых приемов на последующих технологических агрегатах.

Для оценки степени десульфурации глубоко раскисленного металла (последний замер на АЦВ $0,4 \div 1,2$ ppm) шлаком воспользуемся реакцией (10) с участием растворенного в металле алюминия.

Если принять активность оксидов кальция и алюминия, и сульфида кальция равными единице, а содержание алюминия в металле на уровне 0,02%, то равновесное со шлаком, по составу, отвечающему шлаку восстановительного периода, с содержанием оксида железа менее 0,5%, содержание серы в металле должно быть не более $20 \div 25$ ppm. При содержании алюминия на уровне 1%, даже без учета кремния, равновесное содержание серы, согласно термодинамическим расчетам, составит менее 1 ppm. Однако реально достигаемые результаты по десульфурации металла зависят от ряда факторов, включающих кинетические параметры процесса, влияния внешних, в том числе, окислительных воздействий, как за счет атмосферы, футеровки, используемых флюсов и других. При учете

комплексного раскисления металла кремнием (исследуемой стали содержание кремния в ней, в среднем 3,0%) и алюминием (исследуемой стали содержание в ней алюминия, в среднем 1,0%) окисленность металла еще ниже. Следовательно, с позиций термодинамики, ограничений по десульфурации в требуемых пределах, по конечному содержанию серы в металле, практически нет.

Рассмотрим вопрос прямого перехода серы из металла в газовую фазу. Для этого используем следующие реакции (27), (28):



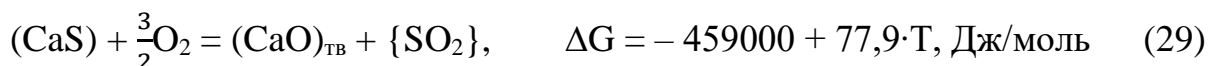
или



Термодинамические зависимости констант равновесия упомянутых реакций заимствованы из наиболее цитируемых источников [72 – 74].

Конкретные значения парциальных давлений продуктов реакций ($P_{\{S\}}$; $P_{\{SO_2\}}$), которые могут предположить механизм перехода серы из металла в газовую фазу, не так важны. Главное в том, что упругость паров этих газов весьма низка – менее $10^{-5} \div 10^{-7}$ атм. Это позволяет заключить, что рассматриваемая схема маловероятна.

Переход серы из металла в газовую через шлак, весьма вероятен и в анализируемой технологической схеме. Это позволит сформулировать рекомендации по режиму десульфурации стабилизирующие получение требуемой серы в стали.



Эта реакция отвечает процессу взаимодействия находящейся в шлаке серы с кислородом в газовой фазе над шлаком. Аналогичная схема рассматривается в процессе электрошлакового переплава (ЭШП), когда флюс выполняет функции,

связанные с удалением серы из металла путем перехода последней в газовую фазу при контакте с атмосферным кислородом воздуха [100].

В качестве параметра, характеризующего коэффициент распределения серы между шлаком и газовой фазой, запишем уравнение:

$$\frac{P_{\{SO_2\}}}{a_{CaS}} = K \cdot P_{O_2}^{3/2} \cdot \frac{1}{a_{CaO}} \quad (30)$$

Содержание серы в шлаке изменяется от 0,5 ÷ 0,6% (карбидный) до 0,1 ÷ 0,2% (восстановительный). Примем $a_{CaS} = 0,002$ (наиболее не благоприятный вариант), $p_{O_2} = 0,21$ атм. Значения $p_{(SO_2)}$ превышают 10^{-4} атм. Это свидетельствует о возможности удаления серы в газовую фазу из шлака. В принципе, возможен процесс и ресульфурации.

Возникает возможность использовать высокую раскислительную способность элементов Si и Al, которые находятся в металле для работы под одним шлаком путем перевода окислительного шлака в восстановительный. Конечно, для этого потребуется дополнительный кремний и алюминий, но это является более оптимальным процессом, против наведения нового восстановительного шлака. Как было сказано ранее, помимо необходимости размещения установки по скачиванию шлака, потребуется ввод в технологический маршрут установки нагрева металла (УПК) для нагрева вновь сформированного шлака. Дополнительный нагрев металла электрическими дугами – это привнесение дополнительного углерода в металл, азота, как нежелательных элементов.

Подача раскислителей в виде дополнительных материалов на шлак при обработке на АЦВ затруднено ввиду отсутствия специальных устройств для подачи, а также по причине отсутствия донного перемешивания во время обработки – шлак в сталеразливочном ковше остается неподвижным.

Наиболее приемлемым является рассмотрение возможности снижения окисленности шлака за счет, как было сказано ранее, раскислительной способности элементов Si и Al металла на УДМ, поскольку на установке имеется возможность

осуществлять перемешивание металла аргоном донной и вертикальной продувки, а также использования дополнительных раскислителей в виде порошковой проволоки. Одним из приоритетных материалов можно рассмотреть порошковую проволоку с кальцийсодержащим наполнителем, способствующим проведению глубокой десульфурации.

Время начала подачи порошковой проволоки после введения последней порции алюминия на циркуляционном вакууматоре должно быть не менее 5 – 6 минут. Это позволит существенно снизить окисленность шлака перед присадкой феррокальция на УДМ, что повышает сульфидную емкость шлака. По ходу дальнейшей обработки расплава уже феррокальцием содержание оксидов железа в шлаке дополнительно снижается до $0,30 \div 0,20$ % (Приложение 4).

Перед подачей ковша на стенд УДМ содержание оксидов железа в нем достигало $3,0 \div 5,5$ %. Это говорит о том, что алюминий в металлическом расплаве еще не провзаимодействовал со шлаком. Следовательно, сульфидная емкость шлака еще не была максимальной. Отсюда можно выработать первые рекомендации с целью оптимизации процесса десульфурации, а именно: осуществлять подачу алюминиевой крупки, гранул на шлак на этапе передачи сталеразливочного ковша АЦВ – УДМ.

Высокое содержание легирующих ($Si=3,0\%$ и $Al=1,0\%$) в металле, а также низкая окисленность металла (менее 1,0 ppm) после обработки расплава на АЦВ оказывают влияние на содержание FeO в шлаке. Для оценки возможного влияния оксида железа в шлаке на процесс десульфурации в условиях низкой окисленности металла (менее 1,0 ppm) произведен отбор проб шлака (таблица 36).

Таблица 36 – Изменение содержания FeO на этапе АЦВ-УДМ

Место отбора пробы	№ пробы						
	1	2	3	4	5	6	Ср. знач
АЦВ перед отправкой на УДМ, %	15,2	15,93	13,86	12,69	8,15	10,26	12,67
На УДМ после постановки ковша на сталевоз, %	13,23	5,85	10,53	11,43	5,20	6,27	8,75

Как видно из таблицы 36 изменение среднего содержания FeO в шлаке составляет 3,92% на этапе транспортировки сталеразливочного ковша от АЦВ до УДМ. Для оценки возможной десульфурации в сталеразливочном ковше проанализированы плавки на которых не применялась технология раскисления шлака на АЦВ и УДМ за счет дополнительных присадок (например, алюминия). Отбор проб на содержание серы осуществлялся по окончании вакуумирования на АЦВ и в начале обработки на УДМ (рис. 61).

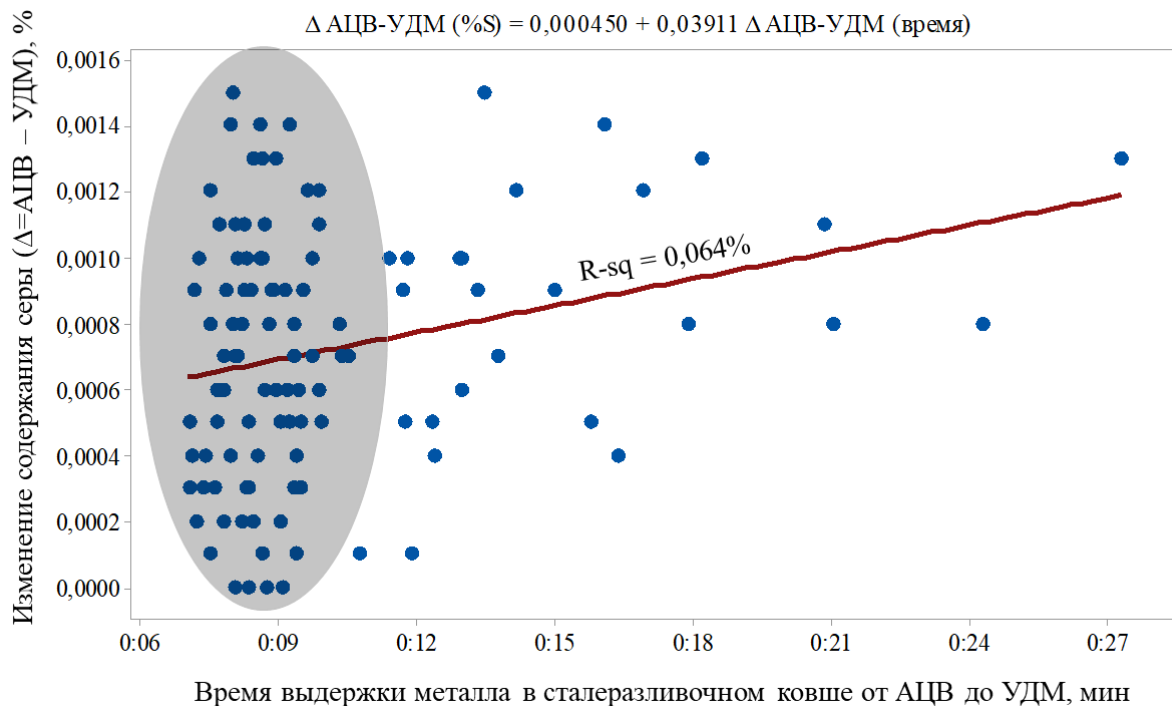



Рисунок 61 – Зависимость изменения содержания серы ($[S]_{\text{АЦВ}} - [S]_{\text{УДМ}}$) от времени транспортировки сталеразливочного ковша от АЦВ до УДМ

 - область с явным отсутствием зависимости изменения содержания серы от времени выдержки металла в сталеразливочном ковше

Согласно рис. 61, можно утверждать, что время выдержки металла в сталеразливочном ковше также играет существенную роль на процесс снижения серы в металле начиная с 12 минуты. Однако выдерживать расплав в ковше более 15 минут не целесообразно в виду цикличности разливки металла на УНРС.

Следует отметить, что шлак во время обработки расплава на АЦВ из-за отсутствия донного перемешивания, а также при транспортировке сталеразливочного ковша до УДМ находится в неподвижном состоянии, поэтому до 12 минуты отсутствует явная зависимость изменения содержания серы от времени (темная область рис. 61) Можно предположить, что понижение FeO в шлаке осуществляется диффузионным способом за счет раскисления последнего содержащимися в металле Si и Al. Поэтому для ускорения процесса раскисления шлака металлом, к ранее предложенной оптимизации, следует рассмотреть возможность подачи инертного газа через донное продувочное устройство на этапе перемещения ковша от АЦВ до УДМ, которое позволит на ранних стадиях перейти от окислительного шлака к восстановительному.

Как уже отмечалось, использование кальцийсодержащих материалов, имеет ряд особенностей. Так, одним из факторов, имеющих решающее влияние на степень усвоения кальция, является глубина, на которую погружают порошковую проволоку в расплавленный металл. Упругость паров кальция, в зависимости от температуры, можно определить воспользовавшись следующими реакциями и их свободной энергией Гиббса:

$$\text{Ca}_{\text{ж}} = \text{Ca}_{(\text{r})}, \quad \Delta G^0 = 150624 - 85,73 \cdot T; \text{ Дж/моль} \quad (31)$$

$$\text{Ca}_{\text{ж}} = [\text{Ca}], \quad \Delta G^0 = 163200 - 58,6 \cdot T; \text{ Дж/моль} \quad (32)$$

$$\text{Lg}P_{\text{Ca}} = -7879/T + 4,50 \quad (33)$$

Воспользуемся расчетными данными упругости пара кальция от температуры (рис. 62) отмеченные в работе [75]. По формуле (34) рассчитаем глубину ванны (h), на которой начинается испарение паров кальция:

$$h = (P_{Ca} - P_0) / \rho_{Fe} \cdot g \quad (34)$$

где h – глубина жидкой стали, М;

P_{Ca} – упругость паров кальция, Па;

P_0 – атмосферное давление, 10/30 Па;

ρ_{Fe} – Плотность жидкости стали, кг/т;

g – ускорение силы тяжести, 9,81 м/с².

На основании расчета, при температурах 1600 ÷ 1620 °С, при ковшевой обработке низкоуглеродистой стали время расплавления порошковой проволоки ориентировочно составляет 1,0 ÷ 1,3 сек., и если проволоку вводить со скоростью 3,0 ÷ 3,5 м/с, она проникает в металл на глубину 2,0 ÷ 3,0 м.



Рисунок 62 – Зависимость упругости паров кальция от температуры

Аналогичные скорости подачи порошковой проволоки рекомендуют и другие исследователи (если порошки используются из силикокальция). Однако при использовании порошка из феррокальция, возможно, скорость его подачи может быть несколько ниже и не превышать 3 м/с. Это следует объяснить меньшим тепловым эффектом, связанным с расплавлением последнего материала, где вместо кремния используют железо.

За период проводимых исследований было опробовано несколько вариантов подачи порошковой проволоки с кальциевым наполнителем, а именно:

- без внесения условий технологическому персоналу по скорости подачи порошковой проволоки;

- подача порошковой проволоки со скоростью 2 м/с;
- подача порошковой проволоки со скоростью 3 м/с;
- подача порошковой проволоки со скоростью 4 м/с;
- подача порошковой проволоки со скоростью 6 м/с.

Анализ вариантов фактической подачи порошковой проволоки с кальциевым наполнителем представлен на рис. 63.

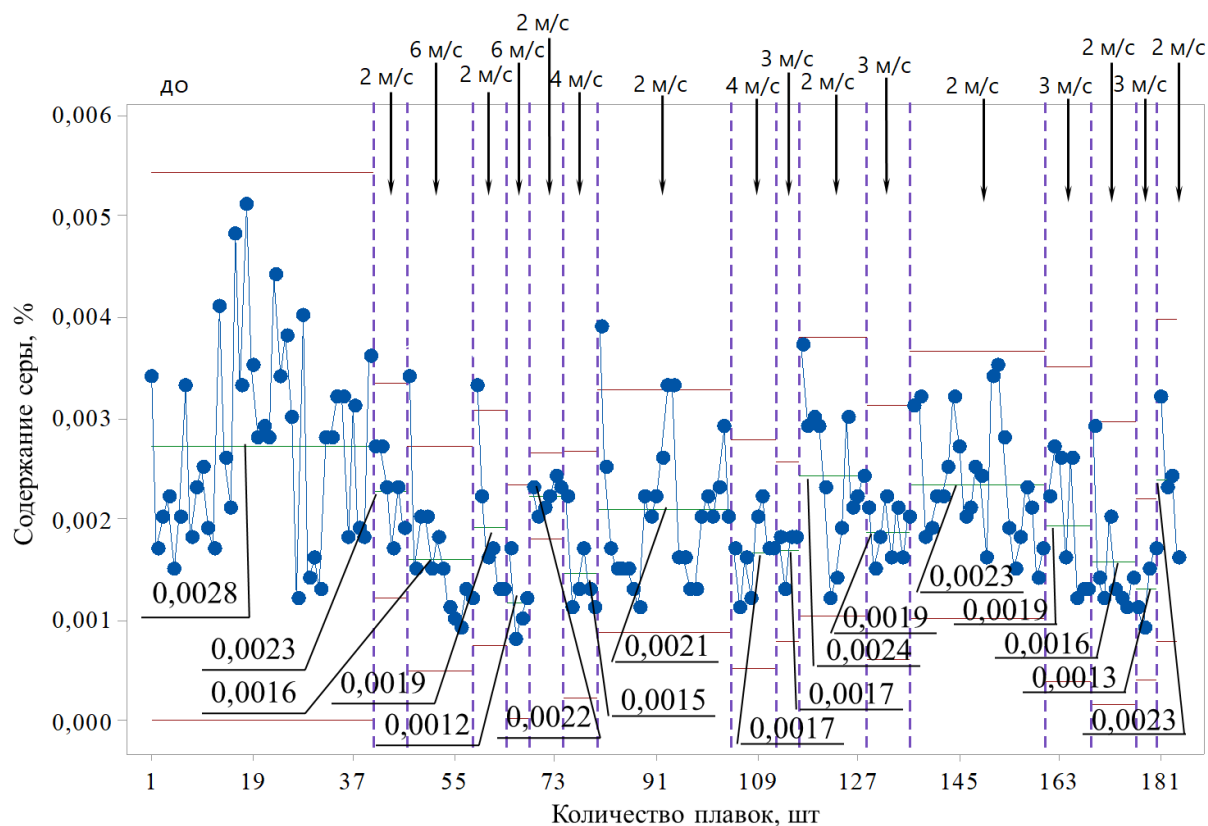


Рисунок 63 – Изменение содержания серы в промежуточной пробе от скорости подачи кальцийсодержащей проволоки

Как видно из рис. 63, без указания условий технологическому персоналу, который осуществляет подачу порошковой проволоки при скорости 1 м/с, содержание серы, в среднем, составляет 0,0028%. Подача при столь низкой

скорости обусловлена опасением наличия пироэффекта с выбросом шлакометаллической составляющей из сталеразливочного ковша. Наблюдалось всплытие проволоки на поверхность шлака, который впоследствии сгорал (рис. 64).



Рисунок 64 – Подъем нераскрывшейся порошковой проволоки на поверхность металла при средней скорости подачи 1,0 м/с

Подача проволоки при скорости 2 м/с – снижение серы составляло до, в среднем, 0,0021% при начальном среднем уровне в 0,0028%, при скорости 3 м/с – снижение составляло, в среднем, до 0,0017%, при скорости 4 м/с – до 0,0016%, при скорости 6 м/с – до 0,0014%.

Однако высокая скорость подачи (6 м/с) на действующем оборудовании КЦ-1 выявило технические проблемы, обусловленные частыми остановками задачи проволоки в металл по причине запутывания витков кальциевой проволоки перед направляющей трайб-аппарата.

Многие авторы предлагают различные методики, позволяющие рекомендовать скорости ввода порошковой проволоки, обеспечивающие наиболее активное взаимодействие кальция, входящего в материал наполнителя с серой, растворенной в металлическом расплаве [73 – 75]. Причем, мнение исследователей однозначно в том, что высокая упругость паров кальция, особенно при высоких температурах ванны, ограничивает, как растворимость кальция в металле, так и время его контакта с серой. В определенной степени увеличить обозначенные параметры предлагается, например, за счет введения кальция на определенную

глубину в расплав, и за счет ферростатического давления повышать эффективность кальциевой обработки. Другие авторы, с учетом накопленного опыта, предлагают зависимость, позволяющую определить скорость ввода порошковой проволоки с наполнителем из силикокальция для определения скорости ввода порошковой проволоки, м/с [72].

$$V = 1,25 \cdot K \left(\frac{T}{1550} \right)^3 \cdot H^{4/5} \quad (35)$$

где T – температура расплава в ковше, °С;

H – высота расплава в ковше, м;

K – 0,95 ÷ 1,05 – эмпирический коэффициент, зависящий от диаметра и толщины оболочки проволоки.

При этом авторы рассматривают условия, при которых все содержимое должно попасть в расплав после расплавления оболочки при ее погружении в ванну.

В исследованиях под руководством Крупенникова С.А. отмечено влияние заглубления, на котором происходит освобождение наполнителя от оболочки [73]. Предложена математическая модель, позволяющая оценить на какой глубине расплава оболочка расплавляется. Причем, в модели учитывается:

- наличие шлака, т. к. в его присутствие на металлической оболочке вначале намораживается шлаковая корочка, а далее металлическая;
- температура металла;
- влияние различных условий на способность проволоки расплавляться на различной глубине погружения в металл и даже при ее обратном движении;
- теплотехнические характеристики замороженной корочки шлака и металла.

Полученные авторами данные позволяют сделать определенные выводы по режиму ввода порошковой проволоки с наполнителем из силикокальция, чтобы полное раскрытие оболочки (стальной), в случае присутствия шлака толщиной 100 ÷ 200 мм, происходило на глубине 2 ÷ 3 м.

При этом, отмечается влияние температуры на глубину погружения. В качестве управляемого параметра, принята скорость введения проволоки. В экспериментах использовали проволоку с наружным диаметром 12,8 мм. Установлено, что при изменении скорости введения проволоки от 2 м/с до 5 м/с продолжительность освобождения силикокальция от оболочки (при температуре металла 1600°С) изменяется от 1,2 до 0,6 секунд. Освобождение наполнителя от проволоки происходит на глубине $2,5 \div 2,9$ м. При наличии 100 мм шлака, примерно такие же значения. Это вполне согласуется с результатами, приведенными в работе [74].

Воспользовавшись рекомендациями, приведенными ранее, определим скорость введения порошковой проволоки для обеспечения ее освобождения от оболочки на глубине $2,5 \div 3,0$ м – она составляет $2,5 \div 2,9$ м/с.

При малой скорости подачи проволоки наблюдается расплавление оболочки уже в верхних слоях металла. Это приводит к попаданию феррокальция в жидкий металл в области с низким ферростатическим давлением. Кальций стремительно испаряется. Испарение кальция приводит к уменьшению коэффициента его использования в качестве десульфуратора металлического. Это может, в незначительной степени, отразиться на снижении окисленности шлака, но роль алюминия, растворенного в металле, в качестве раскислителя шлака – остается основной. Об этом ниже будет дополнительно отмечено. Активное испарение кальция в верхних слоях металла, может привести и к повышенному перемешиванию ванны – вплоть до «частичных» выбросов металла и шлака. При этом может образовываться и скопление не расплавившейся проволоки на поверхности расплава в ковше. Как показывает проведенный анализ промышленных плавов в КЦ-1 на ПАО «НЛМК», на некоторых плавках наблюдали и режим «барботажа» металла в ковше при отдаче порошковой проволоки, как и ее наличие на поверхности шлака в нераскрытом виде (рис. 64).

Это объясняется вышеприведенными пояснениями к требуемому режиму введения порошковой проволоки с наполнителем содержащие феррокальций, силикокальций, алюмокальций в металл.

Как показали проведенные исследования, подача порошковой проволоки со скоростью $2,0 \div 2,5$ м/с позволяет избежать чрезмерного барботажа металла в его верхних слоях. При меньшей скорости подачи проволоки около 1 м/с, проволока раскрывается в верхних слоях металла. Кальций резко испаряется, снижается его эффективность как десульфуратора. Наблюдаются выбросы шлакометаллической составляющей.

Весьма важным параметром считается и толщина шлака. Толщина $100 \div 200$ мм позволяет сохранить относительно полную изоляцию металла от воздуха, что снижает в том числе и потери алюминия кислородом воздуха. Такое количество шлака, около трех тонн на плавку, обеспечивает и необходимы запас реакционной системы (металл – шлак) кислородом на стадии глубокого обезуглероживания металла в циркуляционном вакууматоре.

Причем необходимо отметить, что наименьшая окисленность шлака отвечает его нижним слоям, в месте контакта шлака с металлом. Для подтверждения этого наблюдения осуществлен отбор проб шлака на этапе окончания обработки металла на АЦВ перед отправкой ковша на УДМ (нулевое время) и в процессе обработки на установке доводки металла. На пяти плавках в кампании отбор проб происходил следующим образом: в сталеразливочный ковш, на предполагаемую толщину шлака, опускалась металлическая штанга – 1 (рис. 65), которая выдерживалась 3 – 5 сек. для намораживания последней. После остывания шлак отбивался и делился на три части: 2 – соответствует верхней части покровного шлака, контактирующего с атмосферой, 3 – соответствует нижней части покровного шлака, контактирующего с жидким металлом (рис. 65).

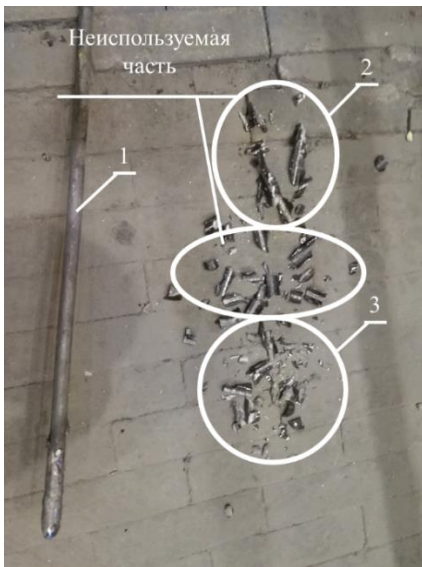


Рисунок 65 – Отбор проб шлака во время обработки расплава на УДМ

- 1 – металлическая штанга для отбора шлака;
- 2 – отнесение количества шлака к верхнему слою шлакового покрова, контактирующего с атмосферой;
- 3 – отнесение шлака к нижнему слою шлакового покрова, контактирующего с металлом

Результаты обработки изменения содержания FeO на этапе АЦВ – УДМ на опытной выборке плавов представлены на рис. 66 (Приложение 4).

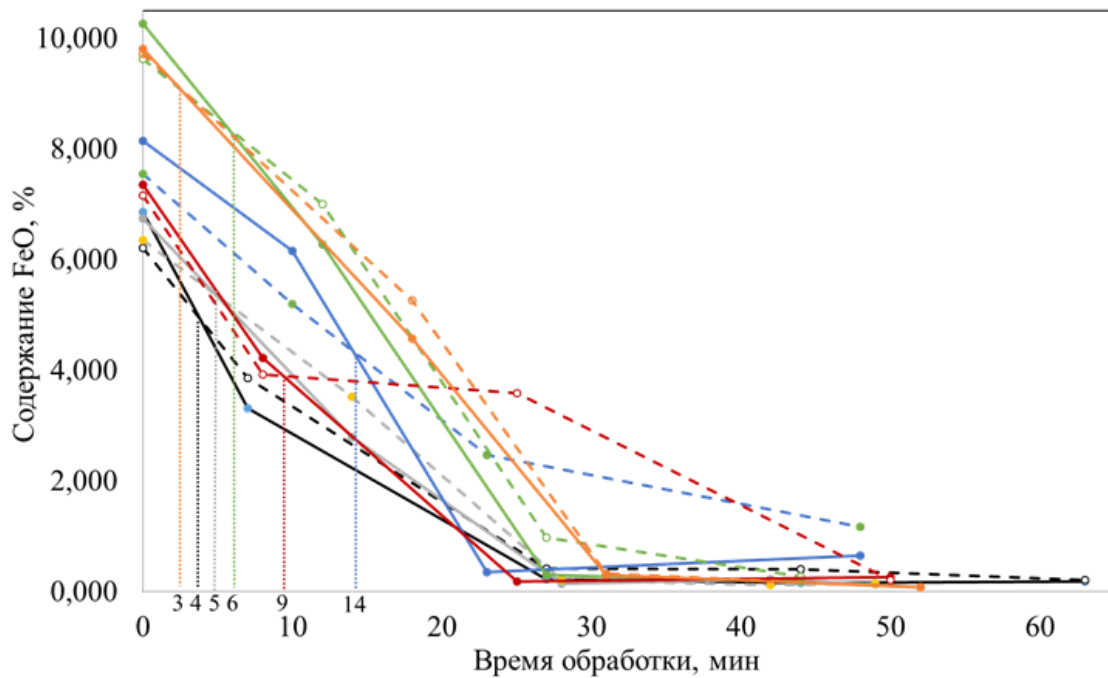


Рисунок 66 – Определение FeO в шлаке

- - сплошная линия, соответствующая нижней части покровного шлака, контактирующего с металлом;
- - - - - прерывистая линия, соответствующая верхней части покровного шлака, контактирующего с атмосферой

Как видно из рис. 6б, во всех шести случаях окисленность шлака в верхних слоях ниже на этапе окончания обработки металла на АЦВ. Начиная с 3 по 14 минуту, картина меняется – нижний слой шлака имеет меньшее содержание FeO по отношению к верхнему слою. Можно предположить, что в это время идет смена окислительного шлака на восстановительный. Причем разрыв по содержанию оксидов железа наблюдается в течение всего процесса обработки металла на УДМ и постоянно уменьшается. Данные могут свидетельствовать о исключении ресульфурации. Это позволяет получить фактические значения коэффициента распределения серы от 150 до 190, и конечное содержание серы в среднем около 0,001 % (минимальная до 0,0007 %). Отсутствие ресульфурации подтверждают также данные (рис. 61), где градиент ($[S]_{\text{АЦВ}} - [S]_{\text{УДМ}}$) с течением времени обработки увеличивается.

Процесс выплавки электротехнической стали с высоким содержанием легирующих Si = 3,0% и Al = 1,0%, может также отличаться от выплавки обычной стали (Si = 0,3%, Al = 0,05%), тем, что содержание FeO будет изменяться в сторону уменьшения. В открытых источниках указывается на диффузионное раскисление металла – это раскисление шлака, когда кислород из металла переходит в шлак. Собственно, данный процесс мы наблюдали в п. 4.4, когда содержание растворенного кислорода (рис. 38) в металле не снижался менее 0,035 мас. % в период обезуглероживания, то есть осуществлялся переход O₂ из шлака в металл. В нашем случае происходит обратный процесс – диффузионное раскисление шлака, путем снижения концентрации FeO за счет глубинного раскисления металлом с высоким содержанием кремния и алюминия.

Однако может возникнуть вопрос о ресульфурации на последующем этапе – разливки металла на УНРС. Возможны ли изменения параметров металла и шлака в течение разливки металла? Поскольку производство электротехнической стали в цехе является непрерывным и отсутствует возможность задержки сталеразливочного ковша на УДМ для оценки снижения концентрации FeO в шлаке с течением времени произведен отбор проб на химический анализ на содержание серы в период разливки металла на УНРС через равные промежутки остатков

металла в промежуточном ковше (120 т, 90 т, 60 т, 30 т) (Приложение 2). Отбор проб из промежуточного ковша в момент открытия шиберного затвора вновь установленного сталеразливочного ковша на стенд не осуществлялся по причине смешения металла с металлом предыдущей плавки. Содержание серы, соответствующее объему 150 т, отобрано на предшествующем этапе обработки – УДМ (последняя проба) (таблица 37).

Таблица 37 – Содержание серы в металле по ходу разливки на УНРС

№ плавки	Остаток металла в промежуточном ковше УНРС, т				
	150	120	90	60	30
1	0,0012	-	0,0009	0,0007	0,0010
2	0,0013	0,0011	0,0011	0,0011	0,0009
3	0,0016	0,0012	0,0011	0,0009	0,0012
4	0,0021	0,0015	0,0015	0,0016	0,0015
5	0,0017	0,0020	0,0014	0,0016	0,0015
6	0,0017	0,0014	0,0014	0,0012	0,0014

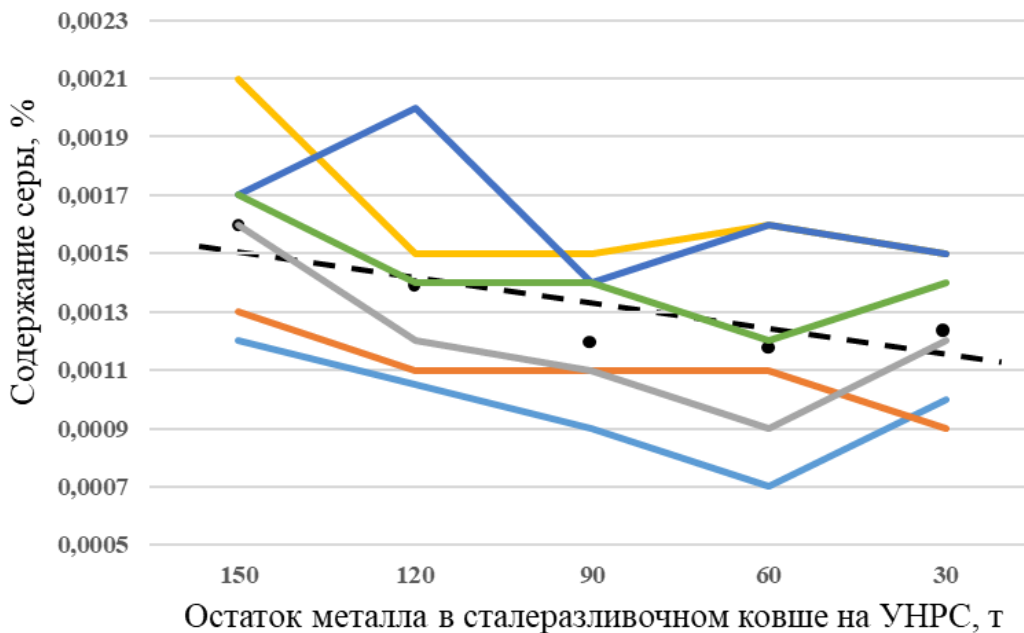


Рисунок 67 – Изменение содержания серы в период разливки металла на УНРС

— — — — — - средняя линия

Как показали результаты исследования, по ходу разливки металла содержание серы в оставшейся в сталеразливочном ковше стали остается неизменной или даже несколько снижается (рис. 67). Статистически снижения

содержания серы не подтверждается. Вероятно, это связано с малым количеством выборки при проведении анализа. В любом случае повышение концентрации серы в металле не наблюдается, что говорит о том, что ресульфурации не происходит. Это объясняется тем, что алюминий в металле контролирует его (металла) окисленность, а также окисленность шлака. Следует обратить внимание, что вес шлака в сталеразливочном ковше остается постоянным, происходит снижение веса металла в процессе разливки, окисленность металла настолько низка, что препятствует переходу серы обратно в расплав даже при снижении отношении металла и шлака.

Также, в подтверждение этому можно привести результаты химического анализа состава шлака, полученного из сталеразливочного ковша после разливки металла на УНРС. При отборе проб часть шлака сливали на металлическую плиту по окончании разливки металла (рис. 68, 69). Содержание $Fe_{общ}$ менее 1,0 % (таблица 38).

Таблица 38 – Химический состав шлака из сталеразливочного ковша по окончании разливки металла на УНРС

№ пробы	C	S	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe _{общ}	FeO
1	0,048	0,085	8,99	50,3	26,6	4,49	0,87	1,12
2	0,056	0,19	7,55	47,3	39,3	6,50	0,50	0,64

Полученные фактические результаты отношения (CaO)/(FeO) находятся на уровне $20 \div 30$, что говорит о достаточной емкости шлака по отношению к сере, превышающие значения в 8 и более раз [22].



Рисунок 68 – Слив шлака на металлическую плиту после разливки металла на УНРС



Рисунок 69 – Внешний вид застывшего шлака после разливки металла на УНРС

На ПАО «ММК» при проведении десульфурации низкоуглеродистых, низкремнистых сталей получили аналогичный по цветовой гамме шлак (рис. 69), подтверждающий низкое содержание серы в металле [101].

На рис. 70 и таблицы 39 приведены данные серии плавов, проведенных с учетом рекомендуемых режимов по температуре металла, количеству и окисленности шлака, режиму выдержки металла перед вводом порошковой проволоки, режиму ввода порошковой проволоки. Показано, что предложенные рекомендации позволяют обеспечить снижение серы в стали до значений не превышающих 0,0015%.

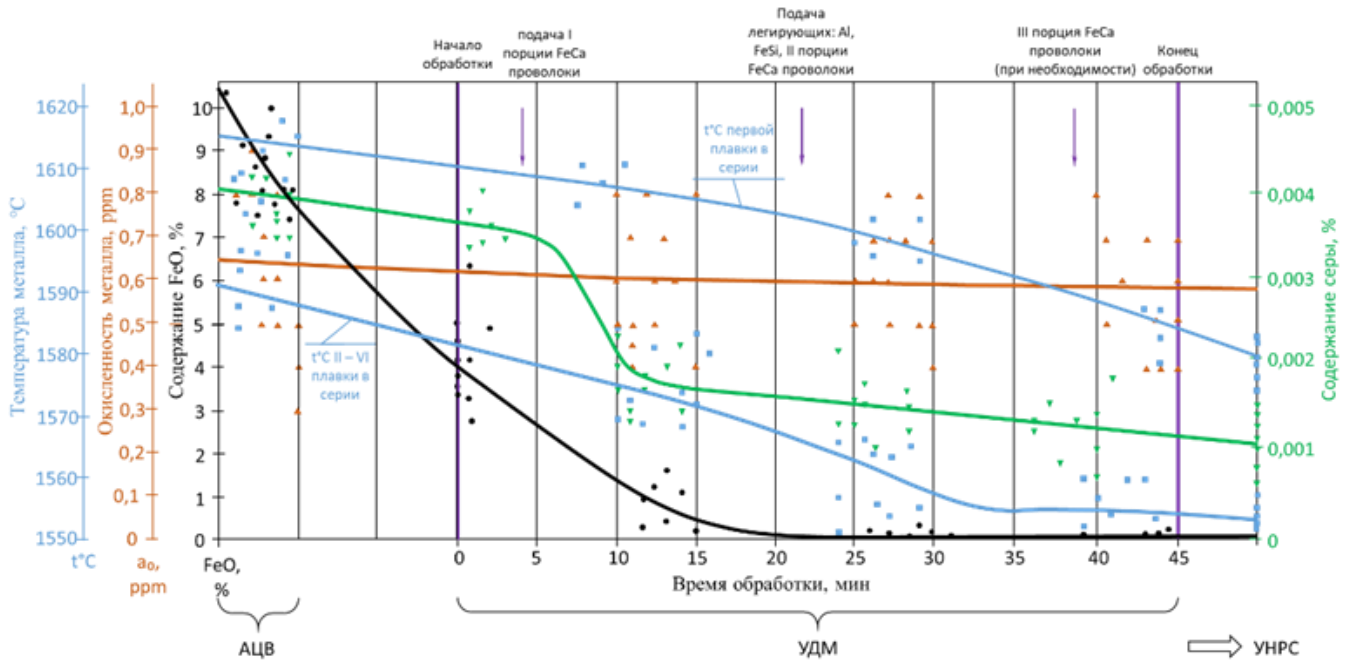


Рисунок 70 – Основные данные процесса десульфурации по серии плавков

Таблица 39 – Количество задаваемого материала в процессе обработки на УДМ (среднее значение)

Этап	Расход FeCa, м	Расход FeSi, кг	Расход Al катанки, м
Подача I порции FeCa проволоки	до 300	-	-
Подача II порции FeCa проволоки, Al, FeSi	до 150	до 130	более 400
Подача III порции FeCa	до 100	-	-

Представленные данные на рис. 70 демонстрируют резкое изменение по содержанию серы по окончании подачи кальцийсодержащей проволоки. Можно предположить, что сера в металле связывается в устойчивое нерастворимое соединение в виде сульфида кальция в условиях высоких содержаний кремния и алюминия, имеющих положительные значения параметров взаимодействия первого порядка по отношению к сере. Резких изменений окисленности шлака в процессе экспериментальных работ не наблюдалось, это может быть связано с объемом шлака, который усредняется с течением времени и требует внешнего

воздействия для оптимизации понижения оксида железа, например, путем перемешивания.

Опробование режима обработки (время задачи и скорость подачи кальцийсодержащей проволоки, оптимизация режима подачи аргона) позволило снизить содержание серы в электротехнической стали с высоким содержанием кремния (около 3,0%) и алюминия (около 1,0%) до уровня менее 0,0020%. Результаты исследования помогли сформулировать рекомендации по режиму десульфурации и стабилизации получения требуемой серы в стали.

Оценим требуемое количество кремния и алюминия для связывания кислорода, которое перешло в шлак при понижении содержания оксида железа на этапе обработок на АЦВ и УДМ. Примем количество шлака 3000 кг, среднее содержание FeO в шлаке на этапе окончания обработки на АЦВ – 12,80%, при поступлении сталеразливочного ковша на УДМ – 10,59%, конечное содержание – 2,04%. Содержание кислорода в металле в расчетах не учитываем, ввиду его фактического наличия на уровне не более 1,0 ppm. Количество высвободившегося кислорода при разложении оксида железа с 12,80 до 10,59% составляет 14,73 кг. Исходя из химического сродства к кислороду – алюминий первым связывается с O₂ и переходит в шлак. Предположим, что только алюминий будет связан с данным количеством кислорода, тогда дополнительно потребуется 16,57 кг Al, либо 0,011%. Если предположить, что только кремний участвует в раскислении, то потребуется дополнительно 12,89 кг Si, либо 0,0086%. Однако, экспериментальные данные показали, что происходит как снижение содержания алюминия, в среднем на 0,13%, так и снижение кремния, в среднем на 0,07% (рис. 71).

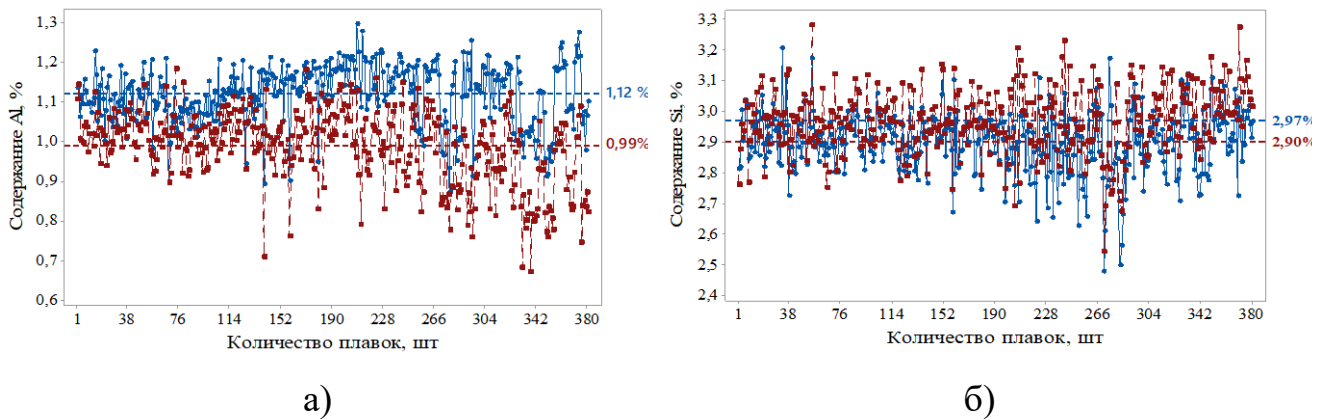


Рисунок 71 – Изменение содержаний Al (а) и Si (б) на этапах ковшевой обработки стали АЦВ – УДМ:

- - отбор пробы металла по окончании обработки металла на АЦВ
- - отбор пробы металла в начале обработки на УДМ

Анализируя массив данных по расходу алюминиевой катанки и FeSi75 (FeSi65) на УДМ, в среднем, алюминия отдается в металл на 0,139% и кремния на 0,065%. Различие расчетной величины снижения доли алюминия и кремния от фактического, вероятно, связано с тем, что растворенные в металле алюминий и кремний также участвуют в раскислении других соединений, таких как P_2O_5 , TiO_2 (рис.72).

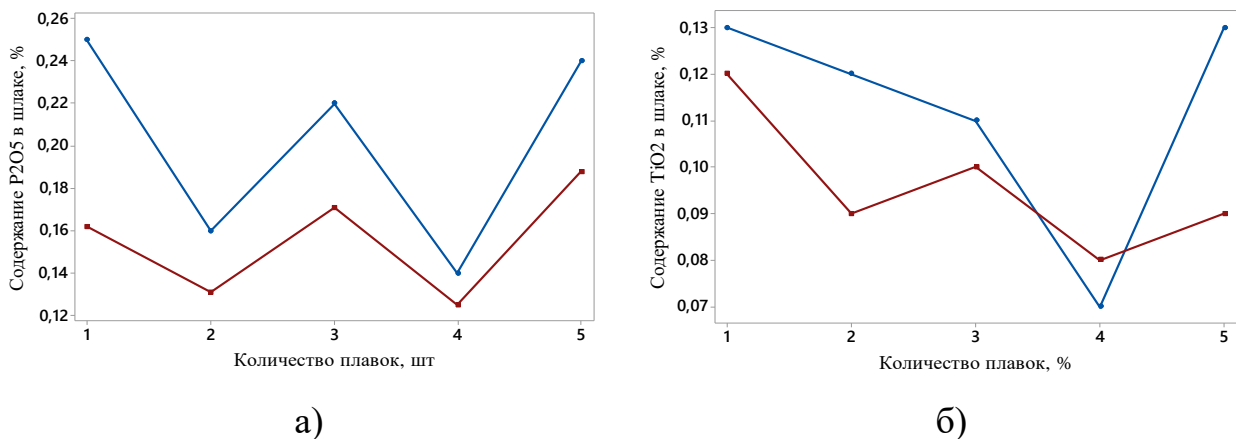


Рисунок 72 – Изменение содержаний P_2O_5 (а) и TiO_2 (б) в шлаке на этапах ковшевой обработки стали АЦВ – УДМ:

- - отбор пробы шлака по окончании обработки металла на АЦВ
- - отбор пробы шлака в начале обработки на УДМ

Следовательно, можно сделать вывод, что происходит восстановление примесей, которые могут негативно сказаться на эксплуатационных свойствах электротехнической стали, например, титана. Это требует учета поступающих элементов на всей технологической цепочке: с ломом подаваемого в конвертер, с выпуском конвертерного шлака, с ферросплавами и т. д.

Результаты комплексной работы по удалению серы, как между подразделениями так и смежных участков Конвертерного цеха № 1, позволили добиться стабильных результатов по содержанию серы в маркировочной пробе динамных марок сталей (рис. 73). Снижение содержания серы в маркировочной пробе подтверждается статистически, наблюдается стабильность получаемых результатов относительно ранее применяемой технологии.

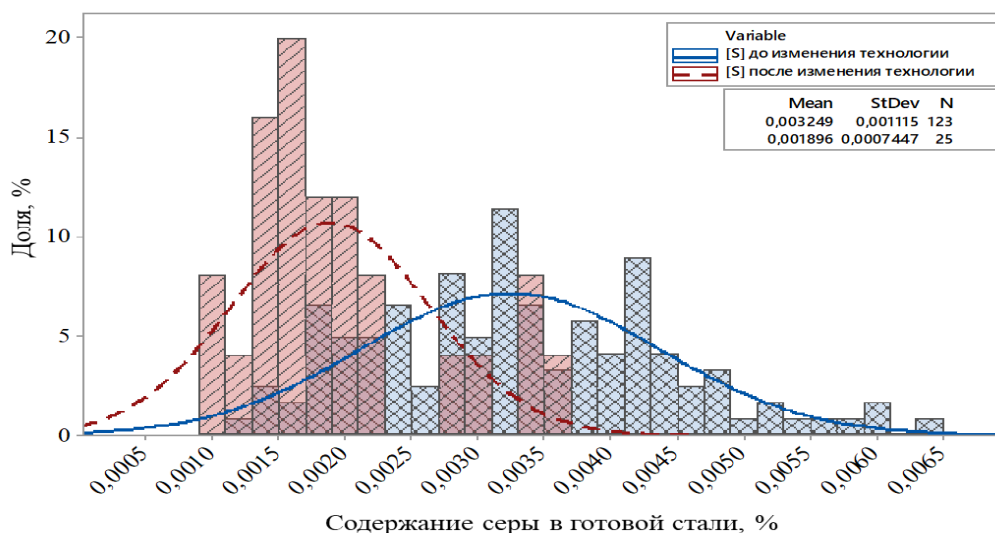


Рисунок 73 – Изменение содержания [S] в маркировочной пробе по ранее используемой технологии (голубая заливка) и предложенной технологии (розовая заливка)

Дальнейшими шагами по дополнительному снижению содержания серы в металле могут рассматриваться:

- проведение работ по оптимизации технологических процессов в Огнеупорном цехе с целью снижения содержания серы в составе извести;

- проработка возможности закупки металлургической извести альтернативных поставщиков с содержанием СаО не менее 92% и минимальным содержанием серы.

4.7. Оценка приоритетного влияния углерода и серы на удельные магнитные потери ЭИС

Основываясь на влиянии вредных примесей, таких как С и S на магнитные потери на основе проведенного литературного обзора (рис. 1) и теоретического исследования возможностей получения содержаний последних на уровне менее 0,003% и 0,002% соответственно, проведен анализ по определению какой из элементов, например, углерод или сера, оказывают наибольшее влияние на удельные магнитные потери при данных концентрациях применительно к действующему производству ПАО «НЛМК». Вопрос состоит в следующем: насколько обосновано применять весьма затратные технологические решения для получения столь низких содержаний элементов в металле. Возможно, требуется уделить повышенное внимание получению особо низкого содержания одного из указанных элементов, степень достижения которого наиболее технологична на данном этапе достижений в металлургической практике, учитывая особенности применяемого оборудования и различных шихтовых материалов, технологических приемов. Вероятно, будет наиболее предпочтительным снизить содержание серы до значений, не превышающих $10 \div 15$ ppm, оставив углерод на уровне 30 ppm и тем самым обеспечить требуемые удельные магнитные потери. Обеспечение низкого содержания серы в расплаве может быть более технологичным приемом по сравнению с необходимостью обеспечения содержания углерода в металле на уровне менее $20 \div 15$ ppm. Это связано и с особыми требованиями, например, к ферросилицию, к огнеупорной футеровке, к шлаковым смесям и другим особенностям работы агрегатов.

Плавки стали, выбранные для исследования, прошли полный технологический цикл по схеме: выплавка, разливка, горячая прокатка,

нормализация (для ЭИС 4-й группы легирования), травление, холодная прокатка, термообработка холоднокатаных полос по режимам, установленным действующей нормативно-технической документацией (НТД). Образцы для измерения магнитных свойств отбирали с двух концов каждого рулона. Удельные магнитные потери измеряли в аппарате Эпштейна (установка "PMS 3000") по ГОСТ 12119-98 с точностью соответственно $\pm 2,5\%$ и $\pm 1,5\%$. Сертификация рулона осуществляется по худшему показателю удельных магнитных потерь.

Из полученных 915 результатов измерений рулонов сформировали массив данных. Значения, соответствующие одной плавке объединены, значение удельных потерь при этом соответствует наихудшему показателю в плавке. Полученные значения рулонов соответствуют 155 плавкам.

Привязка базы данных по удельным магнитным потерям ($P_{1,5/50}$) к базе данных химического состава маркировочной пробы по углероду и сере показало, что оценка влияния последних будет справедливо для интервалов $C=0,0023 \div 0,0070\%$ и $S=0,0007 \div 0,0048\%$.

Как видно из рис. 74, при снижении доли примеси снижается значение удельной магнитной потери.

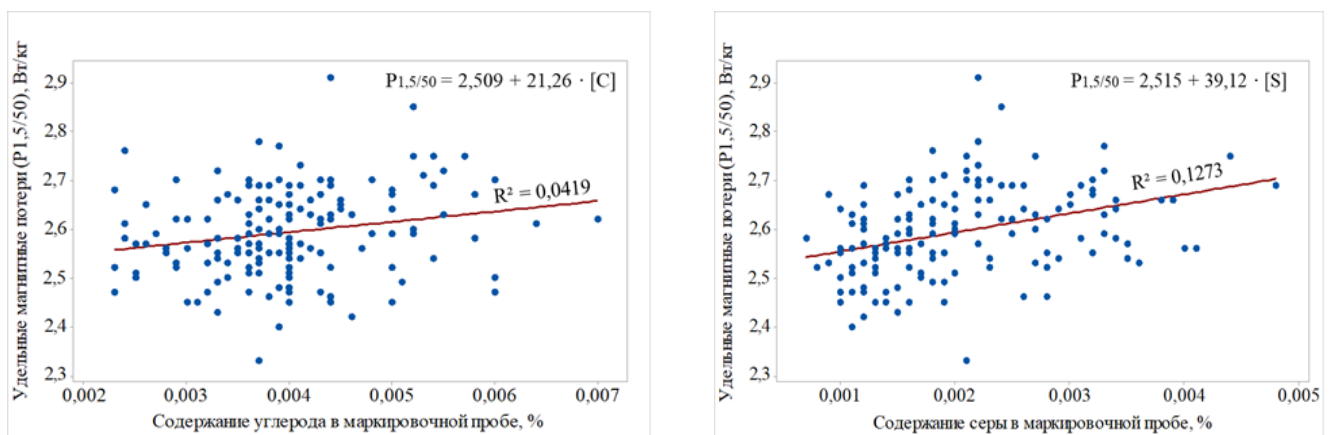


Рисунок 74 – а) Изменение удельных магнитных потерь ($P_{1,5/50}$) в зависимости от содержания углерода в маркировочной пробе (M. [C]); б) изменение удельных магнитных потерь ($P_{1,5/50}$) в зависимости от содержания серы в маркировочной пробе (M. [S])

Таблица 40 – Результаты регрессионного анализ

Регрессионная статистика					
R-квадрат		0,0419			
Стандартная ошибка		0,089			
наблюдения		155			

Дисперсионный анализ					
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Значимость F</i>
Регрессия	1	0,05392	0,0539199	6,73	0,010
Остаток	154	1,23337	0,0080089		
Итого	155	1,28729			

а) Изменение удельных магнитных потерь ($P_{1,5/50}$) в зависимости от содержания углерода в маркировочной пробе (M. [C])

Регрессионная статистика					
R-квадрат		0,1273			
Стандартная ошибка		0,085			
наблюдения		155			

Дисперсионный анализ					
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Значимость F</i>
Регрессия	1	0,16385	0,163854	22,46	0,000
Остаток	154	1,12344	0,007295		
Итого	155	1,28729			

б) изменение удельных магнитных потерь ($P_{1,5/50}$) в зависимости от содержания серы в маркировочной пробе (M. [S])

Для проведения оценки степени совокупного влияния углерода и серы на удельные магнитные потери воспользуемся регрессионным анализом. Уравнение регрессионного анализа, на основе полученных фактических результатов, соответствует выражению (36).

$$P_{1,5/50} = 2,4301 + 21,82 \cdot [C] + 38,20 \cdot [S] \quad (36)$$

Адекватность модели оценивалась по величине коэффициента детерминации (R^2), соответствующая 34,72% и которая показывает какая доля полученных результатов ($P_{1,5/50}$) объясняется влиянием независимых переменных ([C] и [S]).

Методика определения уровня зависимости углерода и серы на удельные магнитные потери заключается в принятии одного из элементов за константу, например, $[C] = 0,003\%$. Шаг изменения содержания примесей в расчетах принимаем $0,0005\%$. В таблице 41 представлены результаты решения уравнения (36) для принятых ранее интервалов изменения углерода и серы ($C = 0,0023 \div 0,0070\%$, $S = 0,0007 \div 0,0048\%$).

Таблица 41 – Оценка влияния вредных примесей на удельные магнитные потери

$P_{1,5/50}=2,4301+2182 \cdot [C]+38,20 \cdot 0,003$	Содержание "С", %	Содержание "S", %	$P_{1,5/50}=2,4301+21,82 \cdot 0,003+38,20 \cdot [S]$
		0,0005	2,51466
		0,0010	2,53376
		0,0015	2,55286
		0,0020	2,57196
2,59925	0,0025	0,0025	2,59106
2,61016	0,0030	0,0030	2,61016
2,62107	0,0035	0,0035	2,62926
2,63198	0,0040	0,0040	2,64836
2,64289	0,0045	0,0045	2,66746
2,6538	0,0050	0,0050	2,68656
2,66471	0,0055		
2,67562	0,0060		
2,68653	0,0065		
2,69744	0,0070		

0,09819

max-min=(2,69059-2,602975)

0,1719

max-min=(2,68891-2,51746)

Различие между максимальными и минимальными значениями полученных удельных магнитных потерь, при $S_{const} = 0,003\%$ и $C_{const} = 0,003\%$, равны 0,09819 и 0,17190 Вт/кг соответственно. Отношение данных величин составляет 1,751 (0,1719/0,09819). Анализ полученных результатов демонстрирует, что влияние серы на удельные магнитные потери больше в 1,75 раза, чем углерода.

Взаимное влияние вредных примесей на удельные магнитные потери в графическом виде представлено на рис. 75.

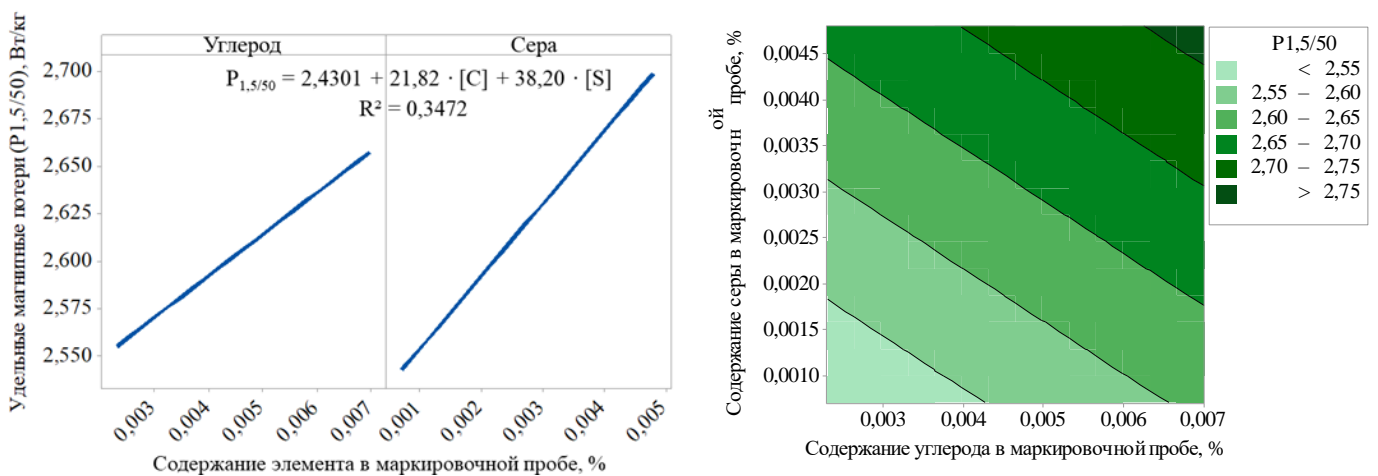


Рисунок 75 – Графическое представление влияния вредных примесей (%) на удельные магнитные потери (Вт/кг)

Как видно из рис. 75, для достижения значений удельных магнитных потерь ($P_{1,5/50}$) менее 2,55 Вт/кг следует обеспечить содержание углерода на уровне менее 0,0042% и серы менее 0,0017%. Графический способ интерпретации совокупного влияния вредных примесей (C, S) на изменение удельных магнитных потерь также подтвердил необходимость обеспечивать более низкое значение содержания серы.

Действительно, обращаясь к фактическим результатам производства ЭИС 4-й группы легирования, произведенных в более ранние сроки, можно наблюдать получение заявленных свойств по удельным магнитным потерям менее 2,5 Вт/кг, когда содержание углерода более 0,003%, но содержание серы при этом менее 0,002% (таблица 42).

Таблица 42 – Полученные фактические результаты удельных магнитных потерь ($P_{1,5/50}$)

Номер рулона	C, %	S, %	$P_{1,5/50}$, Вт/кг	Номер рулона	C, %	S, %	$P_{1,5/50}$, Вт/кг	Номер рулона	C, %	S, %	$P_{1,5/50}$, Вт/кг
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0,0040	0,0016	2,44	36	0,0031	0,0014	2,43	71	0,0050	0,0010	2,41
2	0,0040	0,0017	2,44	37	0,0031	0,0014	2,42	72	0,0050	0,0013	2,45
3	0,0040	0,0017	2,43	38	0,0031	0,0014	2,44	73	0,0044	0,0010	2,36
4	0,0040	0,0017	2,42	39	0,0031	0,0014	2,43	74	0,0044	0,0010	2,4
5	0,0040	0,0017	2,44	40	0,0031	0,0014	2,45	75	0,0044	0,0010	2,4
6	0,0032	0,0015	2,47	41	0,0031	0,0014	2,45	76	0,0050	0,0010	2,38
7	0,0032	0,0015	2,34	42	0,0031	0,0014	2,38	77	0,0050	0,0010	2,4
8	0,0032	0,0009	2,43	43	0,0039	0,0011	2,4	78	0,0046	0,0012	2,41
9	0,0040	0,0013	2,47	44	0,0039	0,0011	2,38	79	0,0046	0,0012	2,37
10	0,0043	0,0013	2,49	45	0,0039	0,0011	2,39	80	0,0046	0,0012	2,4
11	0,0043	0,0013	2,48	46	0,0039	0,0011	2,37	81	0,0044	0,0010	2,43
12	0,0043	0,0013	2,48	47	0,0039	0,0011	2,36	82	0,0044	0,0010	2,45
13	0,0043	0,0011	2,47	48	0,0031	0,0014	2,4	83	0,0044	0,0010	2,42
14	0,0040	0,0017	2,48	49	0,0033	0,0010	2,49	84	0,0039	0,0015	2,45
15	0,0040	0,0017	2,49	50	0,0033	0,0010	2,49	85	0,0039	0,0015	2,43
16	0,0040	0,0017	2,49	51	0,0036	0,0014	2,47	86	0,0040	0,0016	2,39
17	0,0043	0,0013	2,43	52	0,0036	0,0014	2,45	87	0,0040	0,0016	2,41
18	0,0040	0,0017	2,44	53	0,0036	0,0014	2,4	88	0,0040	0,0016	2,48
19	0,0043	0,0011	2,45	54	0,0036	0,0014	2,45	89	0,0040	0,0012	2,48
20	0,0043	0,0016	2,47	55	0,0036	0,0014	2,45	90	0,0040	0,0012	2,44
21	0,0043	0,0016	2,49	56	0,0036	0,0014	2,47	91	0,0040	0,0010	2,44
22	0,0033	0,0014	2,39	57	0,0036	0,0014	2,47	92	0,0040	0,0010	2,47
23	0,0030	0,0016	2,48	58	0,0034	0,0010	2,49	93	0,0039	0,0015	2,46
24	0,0043	0,0012	2,49	59	0,0032	0,0012	2,41	94	0,0039	0,0015	2,43
25	0,0043	0,0012	2,49	60	0,0032	0,0012	2,47	95	0,0039	0,0015	2,48
26	0,0035	0,0013	2,47	61	0,0032	0,0012	2,45	96	0,0039	0,0015	2,44
27	0,0035	0,0013	2,46	62	0,0032	0,0012	2,45	97	0,0040	0,0016	2,41
28	0,0035	0,0013	2,48	63	0,0034	0,0010	2,48	98	0,0040	0,0016	2,39
29	0,0035	0,0013	2,49	64	0,0034	0,0010	2,46	99	0,0038	0,0015	2,46
30	0,0037	0,0013	2,46	65	0,0034	0,0010	2,48	100	0,0038	0,0015	2,48
31	0,0044	0,0011	2,49	66	0,0046	0,0012	2,42	101	0,0038	0,0015	2,49
32	0,0037	0,0013	2,49	67	0,0050	0,0013	2,42	102	0,0038	0,0015	2,45
33	0,0037	0,0013	2,45	68	0,0050	0,0013	2,43	103	0,0038	0,0015	2,47
34	0,0037	0,0013	2,47	69	0,0050	0,0013	2,44	104	0,0038	0,0015	2,48
35	0,0031	0,0014	2,43	70	0,0050	0,0010	2,36				

При разработке технологических режимов с целью достижения требуемых характеристик ЭИС необходимо обеспечивать получение сверхнизкого содержания не только углерода, но и серы, поскольку влияние серы на удельные магнитные потери также значимо.

Выводы к разделу

1. С помощью многомерного регрессионного анализа определена значимость и степень влияния факторов на процесс глубокого обезуглероживания. Построены математические модели поведения углерода в зависимости от температуры расплава, окисленности, режима подачи лифт газа. Установлено, что процесс обезуглероживания расплава на АЦВ эффективнее протекает при подаче лифт-газа по режиму, приближенному к пузырьковому на уровне $80 \text{ м}^3/\text{ч}$.
2. Установлено, что для оптимального протекания реакции содержание углерода перед вакуумированием должно быть менее $0,025\%$, окисленность $400 \div 700 \text{ ppm}$ с подачей газообразного кислорода в объеме около 30 м^3 , при условии окончания подачи кислорода не позднее $8 \div 12 \text{ мин.}$ и обеспечения «чистого кипа» в течение не менее 10 мин. , время обработки увеличено с 18 мин. до $20 \div 25 \text{ мин.}$
3. Проведено исследование и оценка изменения массовой доли растворенного кислорода на всем этапе обезуглероживания на АЦВ, в частности без подачи газообразного кислорода.
4. Установлено, что окисленность расплава является достаточной для проведения глубокого обезуглероживания за счет растворенного кислорода и кислорода шлака, необходимость в дополнительном кислороде отсутствует. Целесообразно осуществлять подачу газообразного кислорода только для химического подогрева расплава в случае необходимости.
5. Подтверждено, что содержание углерода в первых плавках серии выше в среднем на $10,2\%$, чем в последующих. Для снижения разницы по содержанию углерода в плавках серии подтверждена необходимость использования промывочной плавки вакуумкамеры с низким содержанием углерода.

6. Рекомендовано использовать сталеразливочные ковши с шоткретированным слоем шлакового пояса.
7. Рассмотренные источники поступления углерода могут служить достаточной информацией для решения задачи повышения массовой доли углерода в расплаве после этапа обезуглероживания на АЦВ и разработки мероприятий с целью обеспечения минимального повышения содержания углерода в стали на последующих этапах обработки в КЦ.
8. Наиболее приемлемым местом проведения десульфурации металла в технологическом маршруте производства ЭИС является УДМ, когда содержание кислорода в металле имеет низкие значения после обработки металла на АЦВ и пониженную окислительную способность шлака.
9. Экспериментально установлено и подтверждено, что на содержание серы в расплаве влияют следующие факторы: состав, объем, окисленность шлака, расход, скорость и период отдачи порошковой проволоки, температурный режим обработки и режим продувки инертным газом (Ar) на УДМ. Определены оптимальные диапазоны их изменения для проведения глубокой десульфурации.
10. Разработанная технология выплавки и ковшевой обработки вакуумированной ЭИС 3-4-й групп легирования, с проведением опытно-экспериментальных работ, позволила получать содержание вредных примесей, таких как С, S менее 0,003 % в условиях работы одношлаковым способом.
11. На основании регрессионного анализа данных, отражающих совместное влияние углерода и серы (при их содержании в металле менее 0,005% каждого) на изменение магнитных потерь ($P_{1,5/50}$), получена зависимость, позволяющая оценить приоритетную значимость указанных примесей на магнитные свойства ЭИС. Влияние серы на удельные магнитные потери больше в 1,75 раза, чем углерода.

5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ ИЗОТРОПНОЙ СТАЛИ С ЗАДАННЫМИ СЛУЖЕБНЫМИ СВОЙСТВАМИ

5.1 Совершенствование и разработка технологических режимов обработки электротехнической изотропной стали на агрегате циркуляционного вакуумирования, обеспечение низких содержаний углерода

Предложения, технологические приемы по снижению степени науглероживания успешно опробованы в условиях действующего производства КЦ-1 ПАО «НЛМК» и внесены в действующую нормативную документацию, которая включает комплекс мероприятий, а именно:

- ввод в эксплуатацию сталеразливочных ковшей с нанесением низкоуглеродистого слоя шоткрета;
- использование на АЦВ промывочной плавки с низким содержанием углерода перед обработкой кампании низкоуглеродистой ЭИС;
- обеспечение содержания углерода перед вакуумированием на уровне не более 0,025%;
- поддержание расхода транспортирующего газа на уровне 80 м³/ч;
- время этапа обезуглероживания увеличено до 20 ÷ 25 мин;
- использование ферросилиция (FeSi75) с содержанием углерода менее 0,01%;
- применение разумного, минимального количества пробоотборников и термопар.

Предложенная усовершенствованная схема представления на рис. 76.

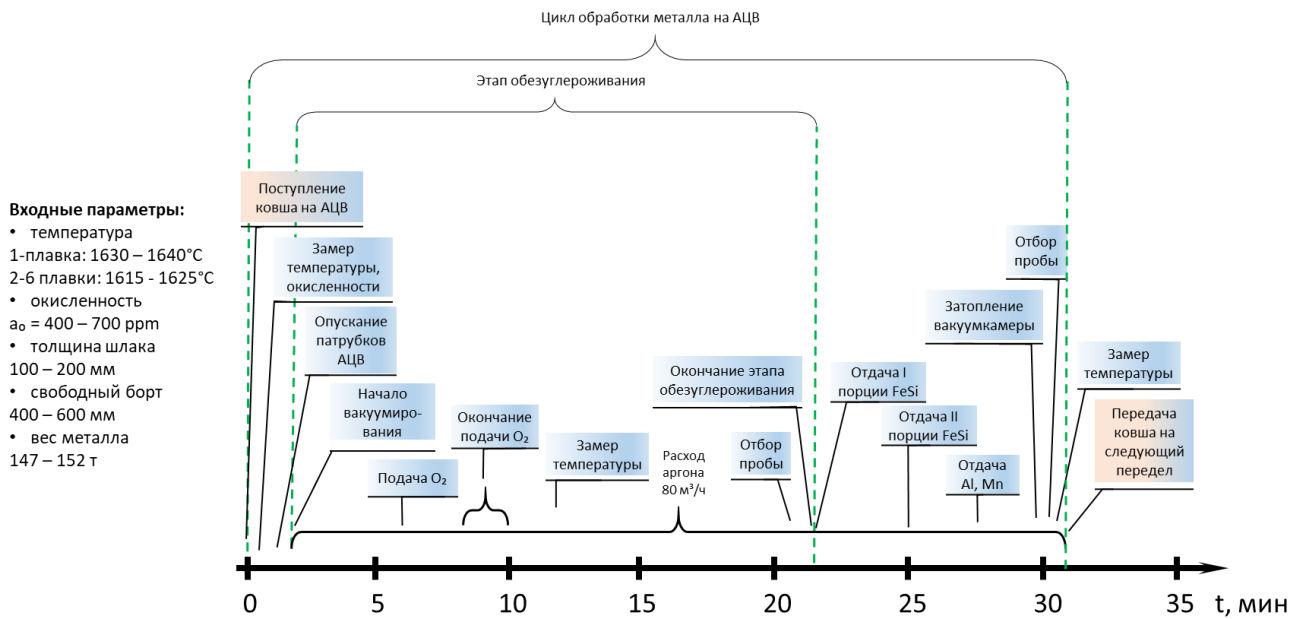


Рисунок 76 – Схема процесса обработки ЭИС на АЦВ КЦ-1
по разработанному режиму

В результате использования разработанного режима выход стали с содержанием углерода после этапа обезуглероживания менее 0,002% составил 43,7% против 8,5 % по существующей технологии, при снижении среднего и минимального значений с 0,0029 % до 0,0021 % и с 0,0018 до 0,0003% соответственно.

Также результаты работы в главе 4 продемонстрировали, что необходимо учитывать науглероживание расплава на последующих этапах обработки после вакуумного обезуглероживания, чтобы получать сверхнизкие значения углерода в готовой стали. Максимально возможное поступление углерода, отмеченное в работе, составляет порядка 0,02024%.

Контроль параметров на опытной выборке плавков, технологических приемов и режимов, используемых материалов позволят снизить прирост С после обработки на АЦВ и как следствие получать требуемый уровень углерода в готовой стали (рис. 77).

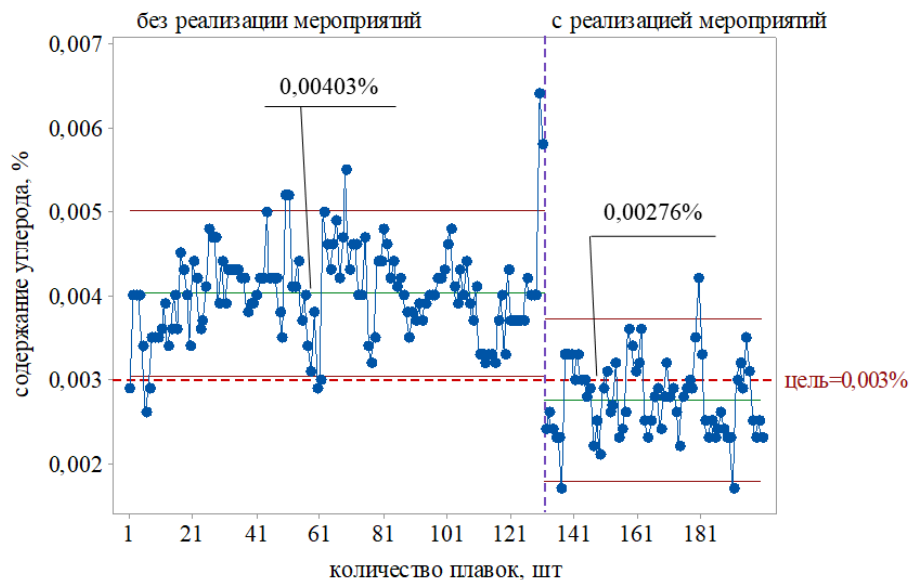


Рисунок 77 – Сравнительный анализ содержания углерода в готовой стали по существующему и предлагаемому режимам

Рекомендации прошли достаточно широкое опробование в условиях КЦ-1 ПАО «НЛМК», что подтверждено выпуском НД. Ряд технологических приемов предложено тиражировать смежному Конвертерному цеху № 2 при производстве низкоуглеродистого, низкосернистого сортамента.

5.2 Совершенствование и разработка технологических режимов обработки электротехнической изотропной стали на установке доводки металла, обеспечение низких содержаний серы

Для обеспечения содержания требуемой серы в готовой стали следует обратить внимание на всю технологическую цепочку возможного поступления S в расплав начиная с участка ломоподготовки.

Установлено, что в процессе поступления лома с Копрового цеха для производства динамных марок сталей имеется ряд организационных моментов, которые могут способствовать увеличению содержания серы в ломе, а именно:

- дефицит лома I сорта (собственные отходы производства динамных марок сталей прокатных цехов);

- хранение лома I сорта на участке с условным ограждением от ломов других сортов не исключает их перемешивание.

Для исключения попадания в лом первого сорта других сортов в ПАО «НЛМК» регламентирован процесс отдельного накопления и хранения собственных отходов производства динамных марок сталей прокатных цехов для дальнейшего использования при выплавке ответственного сортамента с повышенными требованиями по содержанию серы.

Проведенный комплекс работ в доменном производстве (подбор шихтовых материалов для загрузки в доменную печь, подача на участок конвертеров чугуновозного ковша из доменного цеха минуя миксерное отделение КЦ-1) позволили обеспечить среднее содержание серы в чугуне на уровне 0,012% в период производства динамных марок сталей (против 0,019% по ранее используемой технологии).

В условиях ПАО «НЛМК» имеются мощности по проведению десульфурации чугуна. Среднее остаточное содержание серы в чугуне достигает 0,003%. Но важно обратить внимание на качество скачивания шлака. В рекомендации к технологическому режиму включено требование по двойному скачиванию шлака с целью исключения попадания его в конвертер.

Следующим этапом способствующее снижению серы в металле является качество отсечки шлака в процессе выпуска металла из конвертера. Организовано загущение шлака в конвертере и минимизация вероятности его подсоса в леточное отверстие путем подачи доломита в количестве более 5 кг/т. В связи с тем, что на УДМ, при отдаче кальцийсодержащей проволоки, наблюдается пироэффект, предложен режим, при котором обеспечивается уровень свободного борта сталеразливочного ковша путем «подрыва» (расклонения) конвертера и тем самым минимизация попадания конвертерного шлака в сталеразливочный ковш. Данный технологический прием позволяет исключить попадание конвертерного шлака более 50 мм (более 1 т) в сталеразливочный ковш, тем самым уменьшить ресульфурацию на последующих переделах.

Выпуск незначительной части шлака из конвертера (до 50 мм) не является отрицательным моментом, по причине наличия высокого содержания FeO. Превышение количества конвертерного шлака в сталеразливочном ковше приводит в последствии к увеличению фосфора в металле, а также уменьшению свободного борта сталеразливочного ковша. С количеством наведенного шлака в виде ТШС, с суммарным количеством до 3000 кг, позволяет поддерживать баланс кислорода, в том числе, если не используется газообразный кислород во время обезуглероживания на АЦВ.

Дальнейшие работы по удалению серы, на основе проведенных исследований, осуществляются на УДМ. Предложен и реализован комбинированный вариант десульфурации за счет шлаковой обработки и десульфуратора в виде порошковой проволоки с кальциевым наполнителем (Приложение 5).

Совершенствование технологии десульфурации заключается в следующем:

- содержание кремния и алюминия обеспечивается в расплаве на нижней границе диапазона требуемого химического состава на АЦВ для создания возможности легировать расплав алюминием и кремнием на УДМ. Совместная отдача легирующих (алюминия и кремния) на УДМ с кальцийсодержащей проволокой обеспечивает благоприятные термодинамические условия для удаления серы;

- после передачи сталеразливочного ковша на УДМ проводится предварительное перемешивание стали через донные фурмы аргоном и верхней фурмы с минимальным техническим расходом для создания движения металла (рис. 78) и снижения окисленности шлака (снижения содержания оксидов железа). При этом перемешивание визуально должно осуществляться без явных признаков кавитации и выброса шлакометаллической фазы.

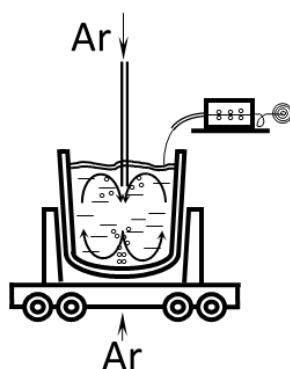


Рисунок 78 – Схема создания движения металла за счет работы верхней и нижней фурм перед подачей порошковой проволоки с Са наполнителем на УДМ

Дополнительно за счет комбинированной продувки создается движение металла от стенок сталеразливочного ковша к центру, что обеспечивает качественное усреднение расплава по химическому составу. Время перемешивания составляет 3 минуты. Данное время установлено опытным путем, превышение которого может привести к затягиванию обработки металла на УДМ, нарушению цикличности разливки динамной марки стали, а также ограничивается тепловыми потерями металла и шлака в сталеразливочном ковше. Окисленность шлака понижается, в среднем, на 0,85%;

- осуществляется подача первой порции кальцийсодержащей проволоки в количестве более 250 м проволоки, при этом комбинированная продувка металла продолжается в прежнем режиме для интенсификации захвата порошковой проволоки и направления ее на глубину металла. Присадка первой порции кальцийсодержащей проволоки дополнительно, наряду с десульфурацией металла, снижает окисленность металла и шлака (в среднем на 3,63%). Продувка инертным газом продолжается после присадки первой порции кальций содержащей проволоки не менее 3 минут. Длительность продувки также ограничивается тепловыми потерями металла и шлака в сталеразливочном ковше и цикличностью работы УНРС;

- далее производится контрольный отбор пробы;

- после поступления результатов анализа химического состава расплава проводится комбинированная продувка инертным газом по ранее обозначенному

режиму в течение не менее 3 минут перед корректировкой химического состава по содержанию кремния и алюминия. Время продувки определено экспериментальным путем, в течение которого происходит приведение шлака в жидкоподвижное, гомогенное состояние из затвердевшей фазы в которую перешел шлак в процессе ожидания пробы;

- производится отдача легирующих ферросплавов: алюминия и кремния в количестве, обеспечивающем марочный химический состав, при этом, параллельно, осуществляется подача второй порции кальцийсодержащей проволоки в количестве более 100 м проволоки и комбинированной продувкой аргоном. Совместная отдача легирующих (алюминия с кремнием) с кальцийсодержащей проволокой создает благоприятные термодинамические условия для удаления серы из металла, поскольку, как было сказано ранее, алюминий с кремнием повышают активность серы в металле увеличивая способность ее перехода в нерастворимые соединения;

- проводится комбинированная продувка после подачи материалов (алюминия, кремния, отданных на корректировку химического состава, кальциевой проволоки второй порции) в течение не менее 3 минут. Данное время также установлено экспериментальным путем, продувка в указанном временном интервале позволяет интенсифицировать подъем не растворимого в металле соединения сульфида кальция (CaS) в шлак с нижних слоев жидкого расплава в сталеразливочном ковше.

При достижении в промежуточной пробе 2 содержания серы 0,0020% и менее процесс десульфурации завершается. Сталеразливочный ковш передается на следующий передел. В случае содержания серы на уровне 0,0020 ÷ 0,0030% производился заключительный ввод кальцийсодержащей проволоки перед подъемом сталеразливочного ковша с УДМ для достижения более низких значений серы в количестве более 50 м проволоки и комбинированной продувкой аргоном.

Подготовленный металл подается на УНРС с температурой, позволяющей осуществлять разливку в интервале 1525 – 1540°C ($T_L = 1480^\circ\text{C}$).

На рис. 79 приведена схема процесса десульфурации на УДМ КЦ-1 по разработанному режиму.

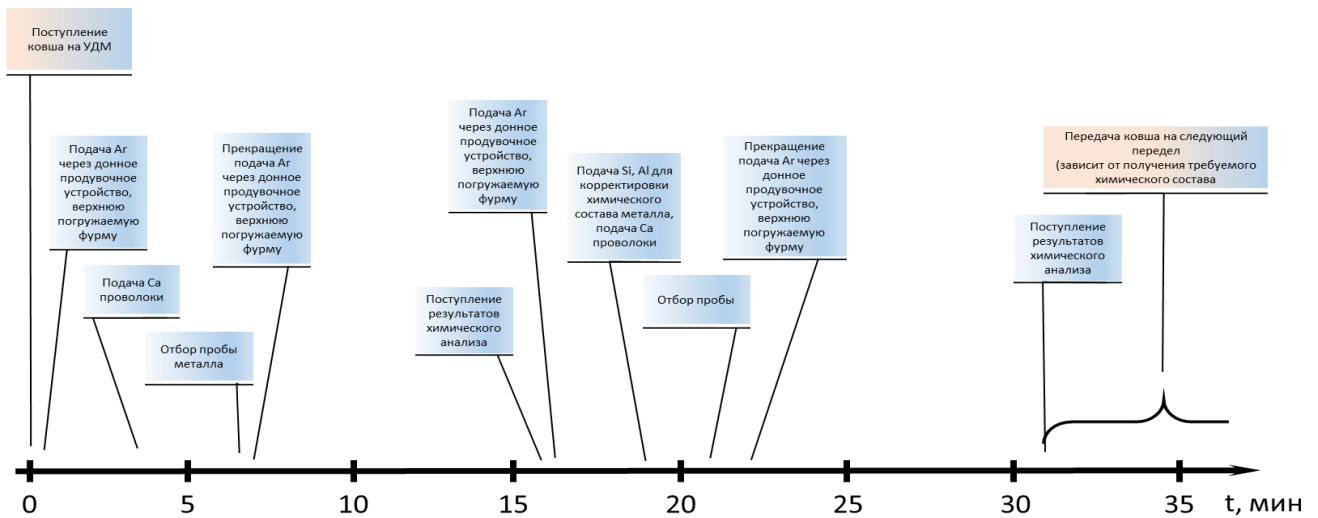


Рисунок 79 – Схема процесса десульфурации на УДМ КЦ-1 по разработанному режиму

Ниже приведено изменение содержания FeO и S на различных этапах при обработке на УДМ по предлагаемому режиму (рис. 80).

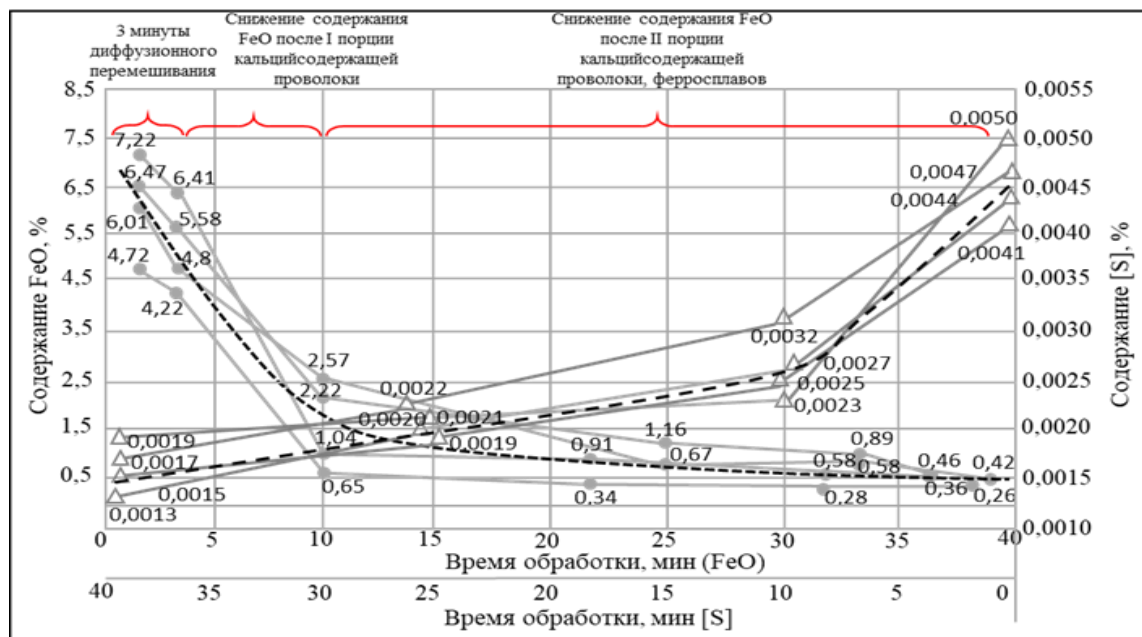


Рисунок 80 – Изменение содержания FeO и S на различных этапах при обработке на УДМ

Как видно из рис. 80, предлагаемый режим позволяет снизить содержание серы в электротехнических сталях с высоким содержанием кремния (около 3,0%) и алюминия (около 1,0%) до уровня менее 0,0020%.

Результаты комплексной работы по удалению серы, как между подразделениями так и смежных участков Конвертерного цеха № 1, позволили добиться целевых результатов по содержанию серы в маркировочной пробе динамных марок сталей, на исследуемых подкатах 0404, 0405, на уровне не более 0,002%. Снижение содержания серы в маркировочной пробе на опытной выборке плавок подтверждается статистическими методами анализа данных, наблюдается стабильность получаемых результатов относительно ранее применяемой технологии (рис. 81).

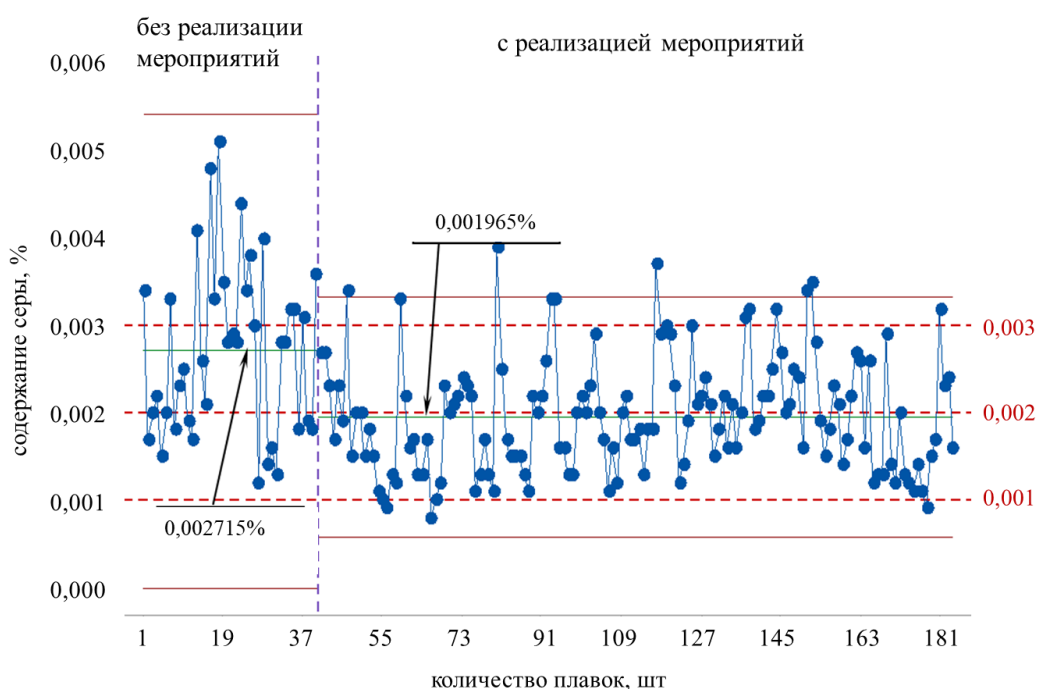


Рисунок 81 – Сравнение результатов работы по традиционной технологии и после оптимизации технологического режима десульфурации

Среднее содержание серы при применении существующей технологии составляет 0,002715 % ($\pm 0,002714$ %) против 0,001965 % ($\pm 0,001378$ %) по предлагаемому технологическому режиму (рис. 79). Результаты статистического анализа подтверждают снижение среднего значения содержания серы в расплаве, а

также разброс данных по итогам введенных технологических решений ($P\text{-Value} \leq 0,05$).

Используемые режимы обработки позволили получить содержания серы после этапа десульфурации на УДМ в диапазоне $0,0008 \div 0,0039\%$ против $0,0012 \div 0,0051\%$. При сравнении рассматриваемых периодов производства по опытной и существующей технологии выход менее $0,003\%$ составил $91,67\%$ против $62,50\%$, менее $0,002\%$ составил $59,03\%$ против 35% , менее $0,001\%$ составил $3,47\%$ против 0% . Время обработки на УДМ увеличилось, в среднем, на 3 минуты, влияния на логистику производства не наблюдалось.

Дальнейшими дополнительными путями снижения серы, в изотропных электротехнических сталях 4-й группы легирования, могут быть:

- проведение десульфурации при вакуумировании металла на АЦВ путем подачи кальцийсодержащих материалов;
- использование редкоземельных металлов при обработке расплава на УДМ, с учетом потенциального влияния РЗМ на разливаемость стали.

Таким образом, поставленные цели по сталеплавильному производству по обеспечению содержания серы менее $0,003\%$ были достигнуты. Разработаны, внедрены режимы и приемы, которые позволяют получить высококремнистую ЭИС с низким содержанием серы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании обзора научно-технической литературы проведены исследования и изучены технологические факторы возможности глубокого рафинирования металлического расплава по углероду и сере до уровня 0,003% и 0,002% соответственно применительно к действующему оборудованию КЦ-1 ПАО «НЛМК». Рассматривались режимы производства электротехнической изотропной стали на следующем технологическом оборудовании: кислородном конвертере, агрегате «Печь-ковш», циркуляционном вакууматоре с возможностью подачи газообразного кислорода, который поступает для компенсации тепловых потерь, установке доводки металла, оборудованного продувочными устройствами и системами подачи порошковой проволоки. Учитывались такие параметры как окисленность металла и шлака на выпуске из кислородного конвертера, начальное содержание углерода в расплаве, режим рафинирования металла на этапе вакуум-кислородного обезуглероживания, включая интенсивность подачи транспортирующего газа, продолжительность и качество перемешивания шлака, времени задачи кальцийсодержащей проволоки и т. д.

2. Разработан режим глубокого обезуглероживания расплава на АЦВ, где одним из критериев обеспечения низкого содержания углерода является увеличение поверхности раздела металл-газовая фаза достигаемое за счет пузырькового режима путем снижения интенсивности подачи транспортирующего газа (в рассматриваемых условиях) с 140 м³/ч до 80 м³/ч и получения содержания углерода 0,003% и менее в готовой стали. Использование потенциала металла (Si ≈ 3,0%, Al ≈ 1,0%) позволило перевести окислительный шлак в восстановительный по окончании вакуумирования с содержанием FeO в шлаке до значений менее 0,50%, и, как следствие обеспечить условия проведения глубокой десульфурации расплава на последующем переделе (УДМ) до значений по сере 0,002% и менее в готовой стали. Наибольшее влияние на удельные магнитные потери оказывает содержание серы в расплаве (примерно в 1,75 раза), чем углерод, что в условиях ПАО «НЛМК»

является более достижимым с технологической точки зрения для обеспечения требуемых свойств рассматриваемой стали.

3. Промышленное опробование предлагаемых технологических решений продемонстрировало успешность данной работы. Режимы, прошедшие апробацию на действующем оборудовании КЦ-1 ПАО «НЛМК» включены в действующие нормативные документы.

4. Освоено производство новой марки ЭИС M250-50A с низкими удельными магнитными потерями. Выход годного увеличился в два раза относительно начального состояния. Уровень магнитных свойств $2,38 \div 2,47$ Вт/кг при требовании не более 2,5 Вт/кг.

5. Экспериментальные работы, проведенные в ПАО «НЛМК» по разработке технологии производства высокоэнергоеффективной ЭИС позволили получить следующие новые марки сталей:

- M250-50A, Д250-50A с уровнем удельных магнитных потерь $P_{1,5/50} = 2,38 \div 2,47$ Вт/кг;

- M330-50A НР, Д330-50АР с удельными магнитными потерями $P_{1,5/50} < 3,30$ Вт/кг и магнитной проницаемостью $\mu_{1,5/50} \geq 1300$;

- M310-50A НР, Д310-50АР с удельными магнитными потерями $P_{1,5/50} < 3,10$ Вт/кг и магнитной проницаемостью $\mu_{1,5/50} \geq 1300$.

6. Полученные результаты имеют важное практическое значение поскольку разработанные режимы в работе позволили рассматривать возможность производства марок ЭИС класса High grades (M230-50A, M210-35A) и High frequency (NO), которые, в том числе, будут востребованы после реализации инвестиционной программы развития динамных сталей на новых агрегатах: вакууматор, реверсивный стан холодной прокатки 1770, агрегат непрерывного отжига. Это позволит сократить сроки организации продаж данных классов сталей после прохождения гарантийных испытаний у клиента.

7. Получена положительная обратная связь от компании LTC GROUP-ITALY по итогам отгрузки динамной марки стали M250-50A. Контрольный замер удельных

магнитных потерь у клиента подтвердил соответствие заявленным характеристикам на уровне не более 2,50 Вт/кг (Приложение 6).

8. Годовой экономический эффект от внедрения результатов диссертационной работы по фактической отгрузке холоднокатаного листа электротехнической изотропной марки стали M250-50A составил около 50 млн. рублей.

9. Полученные в работе результаты создали возможность проведения импортозамещения высокоэффективных марок ЭИС на российском рынке, что в свою очередь способствует технической, технологической безопасности Российской Федерации и вносит существенный вклад в экономику страны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galperova, E., Mazurova, O. Analysis of the prospects of adopting the digital technology across sectors of the economy and its impact on the demand for energy carriers / E. Galperova, O. Mazurova // ENERGY-21: Sustainable Development & Smart Management. September 7-11, Conference proceedings. – Irkutsk, Russia, 2020. – Pp. 507-513.
2. Digitalization & Energy. International Energy Agency OECD/IEA, 2017. – URL: <https://www.connaissancedesenergies.org/sites/default/files/pdf-actualites/digitalizationandenergy3.pdf> (дата обращения.24.11.2021)
3. Цифровая экономика Российской Федерации. Национальная программа: Утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 28 июля 2017 г. № 1632-р. // Официальный интернет-портал правовой информации: сайт. – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201708030016?index=1>(дата обращения.24.11.2024)
4. Энергопотребление в России: современное состояние и прогнозные исследования / О.В. Мазурова, Е.В. Гальперова // Проблемы прогнозирования. – 2023. – № 1. – С. 156 – 167.
5. De Cooman, B. C., Speer, J. G. Fundamentals of Steel Product Physical Metallurgy / B.C. De Cooman, J.G. Speer // Warrendale: AIST. – 2012. – Pp. 339 – 412.
6. Fujikura, M., Murakami, H., Ushigami, Y. Effects of Cu Precipitates on Magnetic Properties of Nonoriented Electrical Steel / M. Fujikura, H. Murakami, Y. Ushigami // IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS. – 2015. – № 5. –Vol. 51. – Pp. 31-34.
7. Энергетическая стратегия Российской Федерации. Утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 9 июня 2020 года № 1523-р. // Официальный интернет-портал правовой информации: сайт. – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202006110003?ysclid=lt8u1zzegb589447631&index=1> (дата обращения 12.12.2021).
8. Российская Федерация. Указы. Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня

критических технологий Российской Федерации: Указ Президента № 899.
// Официальные сетевые ресурсы Президента России: сайт. – URL:
<http://www.kremlin.ru/acts/bank/33514> (дата обращения.20.02.2022)

9. Миндлин, Б. И. Изотропная электротехническая сталь / Б. И. Миндлин, В.П. Настич, А.Е. Чеглов. - Москва: Интермет Инжиниринг, 2006. – 240 с.

10. Патент № 2758511 Российская Федерация, МПК С21С 7/00. Способ производства особонизкоуглеродистой холоднокатанной электротехнической изотропной стали с высоким комплексом магнитных и механических свойств: № 2020128845: заявл. 31.08.2020: опубл. 29.10.2021 / Бахтин С.В., Удовенко Н.П., Бабушко Ю.Ю., Тюленев Е.Н., Уваркин А.А. – 10 с.

11. Авторское свидетельство SU 602561 СССР, МПК С21С5/52. Способ обезуглероживания сталей и сплавов: № 2374012: заявл. 15.06.76: опубл. 15.04.1978 / Соломко В.П., Рыжиков А.А., Кодак А.В., Дорофеев Г.А. – 3 с.

12. Metallurgy of steel. Theory and technology of steel casting: textbook for universities / А.М. Бигеев. – 2-е изд. перераб. и доп.– М.: Metallurgy, 1988. – 480 с.

13. Самарин, Л.М. Обработка жидкого металла в вакууме / А.М. Самарин, Л.М. Новик, Н.И. Гончаренко, АФ. Трегубенко // Сталь. – 1956. – № 8. – С. 700–707.

14. Гарнык, Г. А. Вакуумная плавка трансформаторной стали / Г. А. Гарнык, А. М. Самарин // Сталь. – 1956. – № 6. – С. 514–518.

15. Гарнык, Г. А. Состав и свойства трансформаторной стали, выплавленной в вакууме. Применение вакуума в сталеплавильных процессах / ГА. Гарнык. – Москва: ЦНИИЧЕРМЕТ, 1957. – 103 с.

16. Сухов, А.И., Коротченкова, А.В. Особенности производства электротехнических изотропных сталей с особо низкими удельными магнитными потерями / А.И. Сухов, А.В. Коротченкова // Современные материалы, техника и технологии. – 2019. – № 4 (26). – С. 172–180.

17. Гуцин, И. В. Современные требования к производству энергоэффективной неориентированной электротехнической стали / И. В. Гуцин, А. В. Морозов, О. В. Черников, С. С. Дегтев, Д. В. Барыбин [и др.] // Сталь. – 2022. – № 1. – С. 17–27.

18. Takeshi, K., Masato, M., Masahiro, F., Yoshiyuki, U. Electrical Steel Sheet for Eco-Design of Electrical Equipment / K. Takeshi, M. Masato, F. Masahiro, U. Yoshiyuki, // Nippon Steel technical report. – 2000. – № 81. – Pp. 21–28.
19. Kunihiro, S., Misao, N., Yasuyuki, H. Electrical Steels for Advanced Automobiles. Core Materials for Motors, Generators and High-Frequency Reactors / S. Kunihiro, N. Misao, H. Yasuyuki // JFE technical report. – 2004. – №. 4.– Pp. 67–73.
20. Патент № 2540243 Российская Федерация, МПК С2, С21D8/12, С22С38/02. Способ производства высокопроницаемой электротехнической изотропной стали: № 2011102065/02: заявл. 07.05.2013: опубл. 10.02.2015 / Барыбин В.А., Бахтин С.В., Дегтев С.С., Чеглов А.Е. – 7 с.
21. Steiner petrovic D., Jenko M., Jaklic A., Cop A. Correlation of titanium content and core loss in non-oriented electrical steel sheets / D. Steiner petrovic, M. Jenko, A. Jaklic, A. Cop // Metalurgija. – 2010. – № 49. – Pp. 37–40.
22. Синельников, В.А. Выплавка низкоуглеродистой электротехнической стали / В.А. Синельников, Б.С. Иванов. – Москва: Металлургия, 1991. – 143 с.
23. Поволоцкий, Д.Я. Электрометаллургия стали и ферросплавов: [Учеб. для вузов по спец. «Металлургия чер. металлов» / Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рощин, М.А. Рысс, А.И. Строганов, М.А. Ярцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Металлургия, 1984. – 568 с.
24. Явойский, В.И. Металлургия стали / В.И. Явойский, Ю.В. Кряковский [и др.] – Москва: Металлургия, 1983. – 584 с.
25. Бигеев, А.М. Металлургия стали. Теория и технология плавки стали / А.М. Бигеев, В.А. Бигеев. – 3. изд., перераб. и доп. – Магнитогорск: МГТУ, 2000. – 544 с.
26. Авторское свидетельство SU 399548A1 СССР, МПК С21С 7/068. Порошкообразная смесь для обезуглероживания жидкого металла: № 1722403/22-2: заявл. 09.12.1971: опубл. 10.03.1973 / Кудрин В.А., Сидоренко М.Ф., Морозов А.С., Зубрев А.С., Веснин А.Я., Чуватин Н.А. – 3 с.
27. Шлаутман, М. Применение динамических моделей для управления процессом вакуумно-кислородного обезуглероживания в режиме реального

- времени / М. Шлаутман, Б. Кляйт, А. Кубе, Р. Теворте, Д. Ржезак, Д. Зенк, А. Яклич, М. Клинар // Черные металлы. – 2012. – № 3. – С. 44–52.
28. Кабаков, З.К., Кабаков, П.З. Математическая модель процесса обезуглероживания стали при ковшевом вакуумировании / З.К. Кабаков, П.З. Кабаков // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – С. 59–61.
29. Авторское свидетельство SU 901298 СССР, МПК C21C 7/10. Способ обезуглероживания нержавеющей сталей: № 2945486: заявл. 22.04.80: опубл. 30.01.82, Бюл. № 4 / Иванов А.А., Бородин Д.И., Быстров С.И., Кремьянский Д.В., Мирошниченко В.И., Петров Б.С., Бушмелев В.М., Сивков С.С., Минченко В.А., Ширяев В.П. – 3 с.
30. Теория металлургических процессов: учебник для вузов / Д.И. Рыжонков, П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев, Л.А. Пронин, М.Г. Крашенинников, Н.Н. Дроздов. – Москва: Металлургия, 1989. – 392 с.
31. Емельянов, С.С. Исследование, развитие и совершенствование техники и технологии вакуумной обработки стали на ОАО «НЛМК» / С.С. Емельянов, С.В. Себякин, А.В. Добродон, И.А. Ролдугин, Е.Н. Тюленев // Электрометаллургия. – 2007. – №4. – С. 24–28.
32. Inoue, S., Furuno, Y., Usui, T, Miyahara, S. Acceleration of Decarburization in RH Vacuum Degassing Process / S. Inoue, Y. Furuno, Тю Usui, S. Miyahara // ISIJ International. – 1992. –№ 1.– Vol. 32.– Pp. 120–125.
33. Патент № 76917, Российская Федерация, МПК C21C 7/10. Установка для циркуляционного вакуумирования с окислением углерода: № 2008122761/22: заявл. 05.06.2008 : опубл. 10.10.2008 / Кебенко Е.В., Воронов Г.А., Снегирев В.Ю., Самойлин С.А., Бурмистрова Е.В. – 8 с.
34. Kobayashi, H., Donahue, F. Ввод в эксплуатацию устройства для продувки стали кислородом сверху на установке циркуляционного вакуумирования в отделении «ГРЕЙТ ЛЕЙКС» фирмы «НЭШНЛ СТИЛ» / H. Kobayashi, F. Donahue // Новости Черной Металлургии за рубежом. – 1996. – № 3. – С. 55–56.

35. Гончаревич, И.Ф. Вакуумная обработка металла в ковше с использованием ресивера / И.Ф. Гончаревич, Б.В. Линчевский, С.В. Щеглов // *Электromеталлургия*. – 2012. – № 3. – С. 6–8.
36. Фоменко, В.А. Теоретические и технологические принципы глубокого обезуглероживания стали в ковшевых вакууматорах большой вместимости: дис. ... канд. тех. наук: 05.16.02 / Фоменко Виктор Александрович. – Москва, 2005. – 128 с.
37. Production of Ultra-Low Carbon Steel by Combined process of Bottom-Blown Converter and RH Degasser / N. Sumida, T. Fujii, Y. Oguchi, H. Morishita, K. Yoshimura, F. Sudo // *Kawasaki Steel Technical Report*. – 1983. – № 8. – Pp. 14–26.
38. Effect of oxidizing slag on the decarburization of ultra-low-carbon steel during the ruhrstahl-heraeus vacuum process / M. Wang, J. Guo, X. Li, C. Yao, Y. Bao // *Vacuum*. – 2021. – № 185. – Pp. 44–49.
39. Патент № 1293411 Англия. Способ производства низкоуглеродистой стали: авт. свид. № 231586, 1971, № 29 – Бюллетень Изобретения / Новик Л.М., Самарин А.М., Лукутин А.И. [и др.] – 4 с.
40. Себякин, С.В. Исследование и совершенствование техники и технологии вакуумной обработки стали: дис. ... канд. тех. наук: 05.16.02 / Себякин Сергей Владимирович. – Липецк: Липецкий государственный технический университет, 2009. – 141 с.
41. Патент № 2103379 Российская Федерация, МПК C21C 5/04. Способ получения низкоуглеродистых сталей: № 95119740/02: заявл. 12.07.1996 : опубл. 27.01.1998 / патентообладатель Акционерное общество закрытого типа «Интермет-Сервис и Компания». – 7 с.
42. Сидоренко, Д.М. Оптимизация технологии выплавки низкоуглеродистых высокохромистых сталей методом вакуум-кислородного обезуглероживания: дис. канд. тех. наук: 05.16.02 / Сидоренко Дмитрий Мстиславович. – Москва: НПО по технологии машиностроения ЦНИИТМАШ, 1991. – 231 с.

43. Investigation of Decarburization Behavior in RH-reactor and Its Operation Improvement / T. Kuwabara, K. Umezawa, K. Mori, H. Watanabe // *Transactins ISIJ*. – 1988. – № 28. – Pp. 305–314.
44. Макаров, М.А. Исследование процесса глубокого обезуглероживания стали / М.А. Макаров, А.А. Александров, В.Я. Дашевский // *Металлы*. – 2006. – №3. – С. 3–7.
45. Стомахин, А.Я. Пути интенсификации вакуумного обезуглероживания расплава при выплавке стали типа IF / А.Я. Стомахин, Б.Я. Балдаев, Д.В. Зайцев, А.А. Черных. // *Сталь*. – 2002. – № 9. – С. 84–88.
46. *Металлургия стали: учебник для вузов* / В.И. Явойский, С.Л. Левин, В.И. Баптизманский [и др.]. – Москва: *Металлургия*, 1973. – 816 с.
47. Семин, А.Е. Дефосфорация и глубокое обезуглероживание высоколегированных расплавов в условиях низкой окисленности: дис. ... д-ра. тех. наук: 05.16.02 / Семин Александр Евгеньевич. – Москва: Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет), 1996. – 346 с.
48. Yamaguchi, K., Sakuraya, T., Hamagami, K. Development of Hydrogen Gas Injection Method for Promoting Decarburization of Ultra-Low Carbon Steel in RH Degasser / K. Yamaguchi, T. Sakuraya, K. Hamagami // *Kawasaki Steel. Technical Report*. – 1995. – № 32. – Pp. 35–49.
49. Патент № 2575901 Российская Федерация, МПК C21C 7/10. Способ производства низкоуглеродистой стали: № 2014121946/02: заявл. 29.05.14: опубл. 20.02.16: заявитель и патентообладатель ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат / Алексеев Л.В., Искаков И.Ф., Валиахметов А.Х., Масьянов С.В., Николаев О.А. – 5 с.
50. Линчевский, Б.В. Десульфурация стали в вакууме / Б.В. Линчевский // *Электрометаллургия*. – 2013. – № 6. – С. 22–24.
51. *Специальные стали: учебное пособие* / Е.В. Братковский, А.В. Заводяный, А.Н. Шаповалов, Е.А. Шевченко. – Новотроицк : НФ НИТУ «МИСиС», 2013. – 87 с.

52. Чуйко, Н.М. Внепечные способы улучшения качества стали / Н.М Чуйко и др. – Киев: Техніка, 1978. – 128 с.
53. Промышленные исследования глубокой десульфурации трубных марок стали в технологической цепочке «ДСП-АКП-камерный вакууматор» АО «ВМЗ» / В.А. Мурысев, В.М. Сафонов, С.А. Сомов, Е.Л. Корзун, М.Р. Ярмухаметов // Международная научная конференция имени академика А.М. Самарина, 10-14 октября 2022 г.: сборник трудов. – Выкса, 2022. – С. 193–197.
54. Jiri, V. Iron and Steelmaking (Study Support) / V. Jiri. – Ostrava: Technical University of Ostrava, 2015. –135 Pp.
55. Yugov, P.I., Romberg, A., Yang, D. Desulfurization of pig iron and steel / P.I. Yugov, A. Romberg, D. Yang // Metallurgist. – 2000. – № 11-12. – Pp. 556–559.
56. Храпов, Г.А. Повышение эффективности десульфурации на установках «ковш-печь» при обработке стали с низким содержанием кремния / Г.А. Храпов, О.Ю. Шиловских, Е.Н. Тюленев, Ю.Н. Долгих // Сталь. – 2016. – № 3. – С. 12–13.
57. Кудрин, В.А. Внепечная обработка чугуна и стали / В.А. Кудрин. – Москва: Metallurgia, 1992. – 336 с.
58. Теория и технология металлургии стали. Внепечная обработка стали: учебное пособие / В.П. Лузгин, А.Е. Семин, О.А. Комолова. – Москва : МИСиС, 2010. – 72 с.
59. Остроушко, А. В. Повышение эффективности десульфурации стали печным шлаком при выпуске из электродуговых печей / А. В. Остроушко // Вестник ГВУЗ Приазовского государственного технического университета. – 2000. – №10. – С.51–54.
60. Внепечная обработка стали: учебник для вузов / Д.Я. Поволоцкий, В.А. Кудрин, А.Ф. Вишкарёв. – Москва : МИСиС, 1995. – 256 с.
61. Рихтер, Й., Фейнцке, Г. Десульфурация и влияние на неметаллические включения в стали обработки кальцием / Й. Рихтер, Г. Фейнцке // Neue Hütte. –1989. – №10. – С. 361–365.
62. Особенности производства конвертерной стали с ультранизким содержанием серы. Физико-химические основы металлургических процессов / С.Н. Ушаков,

В.А. Бигеев, А.М. Столяров, А.Б. Сычко // Международная научная конференция, посвященная 115-летию со дня рождения академика А.М. Самарина: сборник трудов. – Москва, 2017. – С. 81.

63. Ушаков, С.Н. Ковшовая десульфурация конвертерной трубной низкосернистой стали / С.Н. Ушаков, В.А. Бигеев, А.М. Столяров, М.В. Потапова // *Металлург.* – 2018. – №7. – С. 50–53.

64. Ушаков, С.Н. Десульфурация стали на агрегате «ковш-печь» / С.Н. Ушаков // *Теория и технология металлургического производства.* – 2020. – №2 (33). – С. 4–10.

65. 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: в 2 ч.* – Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2019. – С. 169–172.

66. Самарин, А.М. Раскисление и десульфурация трансформаторной стали в вакууме / А.М. Самарин // *Сб. Применение вакуума в сталеплавильных процессах.* – Москва: Металлургиздат, 1957. – С. 3–14.

67. Теория металлургических процессов : учебник для вузов / Б.В. Линчевский. – Москва : Металлургия, 1995. – 346 с.

68. Чичкарев, Е.А. Термодинамика и кинетика десульфурации стали шлаковыми смесями / Е.А. Чичкарев, Т.П. Пославская, С.А. Коваль, Б.В. Небога, А.В. Стефанец // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия.* – 2009. – № 2. – С. 66–69.

69. Котельников, Г.И. , Температурная зависимость десульфурации металла в сталеплавильных агрегатах / Г.И. Котельников, А.Е. Семин, Р.С. Кулиш, С.А. Мотренко, С.Ю. Сапунов // *Электрометаллургия: НИТУ МИСиС, ОАО «ТАГМЕТ».* – 2010. – № 8. – С. 12–15.

70. Еднерал, Ф.П. Электрометаллургия стали и ферросплавов / Ф. П. Еднерал Москва: Металлургия, 1977. – 488 с.

71. Авторское свидетельство SU 726182 СССР, МПК С21С 7/02. Способ десульфурации стали : заявл. 12.08.76 : опубл. 05.04.80, Бюл. № 13 / Кудрин В.А., Кудрявцев Л.С., Тюрин Е.И., Костюк А.Д. – 2 с.
72. Дюдкин, Д.А. Повышение качества металла путем обработки расплава порошковой проволокой / Д.А. Дюдкин, Ю.И. Бать, В.П. Онищук // Электromеталлургия. – 1999. – № 4. – С. 23–29.
73. Крупенников, С.А. Определение оптимальной скорости ввода порошковой проволоки с силикокальциевым наполнителем в ковш с жидкой сталью / С.А. Крупенников, Ю.П. Филимонов, А.Г. Кузьменко, Е.Ф. Мазуров // Электromеталлургия. – 2000. – №11. – С. 15–22.
74. Банненберг, Н., Харсте, К., Боуе, О. Поведение проволоки с порошковым наполнителем в процессе расплавления / Н. Банненберг, К. Харсте, О. Боуе // Черные металлы. – 1993. – №5. – С. 25–33.
75. Прецизионная обработка металлургических расплавов / Д.А. Дюдкин, В.В. Кисиленко, И.А. Павличенков. – Москва : Теплотехник, 2007. – 423 с.
76. Патент № 2339703 Российская Федерация, МПК С21С 7/064. Порошковая проволока для десульфурации стали при внепечной обработке: № 2007104998: заявл. 09.02.2007 : опубл. 27.11.2008 / Наумов А.А. – 4 с.
77. Выплавка и внепечная обработка конвертерной стали для последующей разливки на УНРС в КЦ-1 / Технологическая инструкция ТИ 05757665-КЦ1-01-2021. – Липецк: ПАО «НЛМК», 2021. – 211 с.
78. Производство непрерывнолитых слябов из электротехнической стали / Технологическая инструкция ТИ05757665-КЦ-1-05-2017. – Липецк: ПАО «НЛМК», 2017. – 59 с.
79. ГОСТ 17745-90. Стали и сплавы. Методы определения газов : Государственный стандарт Союза ССР : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 27.04.90 № 1048 : взамен ГОСТ 17745-72 : дата введения 1991-07-01 / подготовлен Министерством металлургии СССР. – Москва : Министерство металлургии СССР, 1991. – 12 с.

80. ГОСТ 54153-2010. Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 декабря 2010 г. № 910-ст : введен впервые : дата введения 2012-01-01 / разработан закрытым акционерным обществом «Институт стандартных образцов». – Москва : Стандартиформ, 2012. – 32 с.
81. Авторское свидетельство SU 1491888 А1 СССР, МПК С21С5/00. Способ десульфурации конвертерной стали в ковше: заявл. 15.06.87 : опубл. 07.07.89, Бюл. № 25 / Брагинец Ю.Ф., Несвет В.В., Бродский С.С., Охотский В.Б., Круглик Л.И., Зигало И.Н., Тараненко С.И., Пустовой Е.Н. – 3 с.
82. Анализ и совершенствование технологии производства особонизкоуглеродистой электротехнической изотропной стали в условиях конвертерного производства / А.А. Сайтгараев, С.С. Дегтев, А.Е. Семин [и др.] // Международный конгресс сталеплавильщиков и производителей металлов: Сборник трудов XVI Международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металлов. – Екатеринбург, 2021. – С. 204–206.
83. Особенности глубокой десульфурации стали в ходе камерного вакуумирования / В.М. Сафонов, В.А. Мурсыев, С.А. Сомов, Д.В. Мороз // Международная научная конференция, имени академика А.М. Самарина. – Москва. 2019. – 78 с.
84. Григорян, В. А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В. А. Григорян, Л. Н. Белянчиков, А. Я. Стомахин. – Москва : Металлургия, 1987. – 272 с.
85. Смирнов, Н. А. Оптимизация технологии десульфурации стали на установке ковш-печь / Н. А. Смирнов // Электрометаллургия. – 2004. – № 1. – С. 20–28.
86. Внепечная обработка стали : учебное пособие / В.И. Баптизманский, А.Г. Величко, Е.И. Исаев. – Киев : УМК ВО, 1988. – 52 с.
87. Дюдкин, Д. А. Производства стали. Том 1. Процессы выплавки, внепечной обработки и непрерывной разливки / Д. А. Дюдкин, В. В. Кисиленко. – Москва : Теплотехник, 2008. – 528 с.

88. Львовский, Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул / Е. Н. Львовский. – Москва: Высшая школа, 1982. – 224 с.
89. Общая теория статистики: статистическая методология в изучении коммерческой деятельности: учебник / А.И. Харламов, О. Э. Башина, В.Т. Бабурин, И.А. Ионсен, Т.П. Пройдакова [и др.]. – Москва: Изд-во Финансы и статистика, 1996. – 296 с.
90. Производство стали в электропечах. Обработка металла инертными газами : учебное пособие / С.В. Коминов, А.Е. Семин, Ф.В. Чуйков. – Москва: Изд-во НИТУ МИСиС, 2014. – 54 с.
91. Протасов, А.В. Машины и агрегаты металлургического производства / А.В. Протасов, Б.А. Сивак, Н.А. Чиченев. – Москва : Издательский дом МИСиС, 2009. – 182 с.
92. Патент № 2331673 Российская Федерация, МПК С21С 7/10. Циркуляционный вакууматор с экраном для подавления капель металла: №2006137922/02: заявл. 26.10.2006 : опубл. 20.08.2008, Бюл. № 23 / Дубровский С.А., Себякин С.В., Петрикин Ю.Н., Вечер В.Н. – 6 с.
93. Анализ и совершенствование технологии производства особонизкоуглеродистой электротехнической изотропной стали в условиях конвертерного производства / А.А. Сайтгараев, В.А. Лавров, С.С. Дегтев, В.Н. Караваев, А.А. Сумин, А.Е. Семин, К.Л. Косырев, А.А. Кожухов // Международный форум Диалог металлургов: Прогноз развития отрасли до 2030 года. Ценовые и технологические решения: Сб. статей. – Москва, 2022. – С. 15–25.
94. Патент № 2660720 Российская Федерация, МПК С21С 7/10. Способ циркуляционного вакуумирования металлического расплава: заявл. 19.05.2016 : опубл. 24.11.2017, Бюл. № 33 / Метёлкин А.А., Шешуков О.Ю., Игнатъев И.Э., Некрасов И.В., Шевченко О.И., Султанов Н.Ю. – 4 с.
95. Термодинамический анализ условий глубокого обезуглероживания и раскисления углеродом расплава на основе железа при ковшевом вакуумировании: Сборник трудов Академии Наук СССР Института Металлургии им. А.А. Байкова / А.И. Лукутин, Е.З. Кацов, Д.Е. Губарев. – Москва : Наука, 1978. – 238 с.

96. Новик, Л.М. Внепечная вакуумная металлургия стали / Л.М. Новик. – Москва: Наука, 1986. – 187 с.
97. Сайтгараев, А.А. Анализ и совершенствование технологии производства электротехнической изотропной стали с низким содержанием углерода в условиях конвертерного производства. Сообщение №2 / А.А. Сайтгараев, В.А. Лавров, С.С. Дегтев [и др.] // Сталь. – 2022. – №12. – С. 15–25.
98. Определение рационального химического состава шлака при десульфурации в агрегате «Ковш-печь» / А.А. Метелкин, О.Ю. Шешуков, М.В. Савельев, О.И. Шевченко, Д.К. Егиазарьян // I Международная конференция «Чистая сталь: от руды до проката»: Сб. статей. – Москва, 2020. – С. 148–157.
99. Расчеты по теории металлургических процессов : учебное пособие для вузов / Е.А. Казачков. – Москва : Металлургия, 1988. – 288 с.
100. Спецэлектрометаллургия сталей и сплавов : учебное пособие / В.А. Павлов, Е.Ю. Лозовая, А.А. Бабенко. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. – 168 с.
101. Соколов, И.Л. Особенности десульфурации низкоуглеродистых, низкокремнистой стали на агрегате «Ковш-печь» / И.Л. Соколов, Е.В. Соколова // Теория и технология металлургического производства. – 2020. - № 3 (34). – С. 4–7.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Патент № 2792901 «Способ производства электротехнической изотропной стали»



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Протоколы химического анализ

Заключение № 06/63 от 11.11.2021 г. о состоянии измерений в лаборатории		ПАО "НЛМК" Цех Центральная лаборатория комбината						Лаи те			
г. Липецк, пл. Metallургов, 2											
ПРОТОКОЛ № 1097 ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА											
Заявка № <u>1/375-71-ВП</u> от <u>27.03.2023</u>								Заказчик:			
Дата выдачи протокола: <u>19.04.2023</u>								Управление регл			
Номер пробы	Наименование анализируемого материала	Результаты анализов в процентах									
		C	S								
4218 30	Сталь 0405	0,0035	0,0010								
4218 60	Сталь 0405	0,0039	0,0011								
4218 90	Сталь 0405	0,0052	0,0011								
4220 30	Сталь 0405	0,0048	0,0011								
4220 60	Сталь 0405	0,0028	0,0010								
4220 90	Сталь 0405	0,0025	0,0011								
4223 30	Сталь 0405	0,0033	0,0013								
4223 60	Сталь 0405	0,0030	0,0013								
4223 90	Сталь 0405	0,0033	0,0013								
4226 30	Сталь 0405	0,0039	0,0019								
4226 60	Сталь 0405	0,0035	0,0018								
4226 90	Сталь 0405	0,0038	0,0019								
4229 30	Сталь 0405	0,0032	0,0015								
4229 60	Сталь 0405	0,0030	0,0015								

Заключение № 06/63 от 11.11.2021 г. о состоянии измерений в лаборатории		ПАО "НЛМК" Цех Центральная лаборатория комбината									
г. Липецк, пл. Metallургов, 2											
ПРОТОКОЛ № 1859 ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА											
Заявка № <u>1/375-152-ВПот</u> от <u>26.06.2023</u>								Заказчик:			
Дата выдачи протокола: <u>30.06.2023</u>								Управлен			
Номер пробы	Наименование анализируемого материала	Результаты анализов в прои									
		C	S								
1	Сталь 0405 4229 АЦВ	0,0034	0,0037								
2	Сталь 0405 4232 АЦВ	0,0033	0,0035								
3	Сталь 0405 4232 2227 мет	0,0019	0,0028								
4	Сталь 0405 4232 2242 мет	0,0027	0,0020								
5	Сталь 0405 4232 2302 мет	0,0029	0,0017								

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Протокол химического анализа ферросилиция

В заключение № 06/63 от 11.11.2021 г. о состоянии измерений в лаборатории		Цех Центральная лаборатория комбината									
		г. Липецк, пл. Metallургов, 2									
ПРОТОКОЛ № 1791 ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА											
		Заявка № <u>1/375-175-ВПот</u> <u>17.06.2022</u>						Заказчик:			
		Дата выдачи протокола: <u>21.06.2022</u>						<u>УТРП</u>			
Номер пробы	Наименование анализируемого материала	Результаты анализов в проце:									
		C	Si	S							
1	ферросилиция	0,024	67,4	0,0025							

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Протоколы химического анализа шлаков

Заключение № 06/63 от 11.11.2021 г. о состоянии измерений в лаборатории		ПАО "НЛМК" Цех Центральная лаборатория комбината										Лаборатория тел. 44-65-	
г. Липецк, пл. Metallургов, 2													
ПРОТОКОЛ № 2168 ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА													
Заявка № 1/375-151-ВПот 26.06.2023										Заказчик:			
Дата выдачи протокола: 31.07.2023										Управление технического			
Номер пробы	Наименование анализируемого материала	Результаты анализов в процентах											
		Fe2O3	FeO	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	Cr2O3	P2O5	TiO2	TiO2	C	S
1	шлак металлургический 4229 АЦВ низ	8,18	8,18	17,4	23,5	41,00	7,61	0,096	0,077	0,20	0,20	0,293	0,041
2	шлак металлургический 4229 АЦВ верх	7,96	7,96	18,0	25,4	39,40	7,83	0,092	0,087	0,11	0,11	0,283	0,040
3	шлак металлургический 4232 АЦВ низ	10,9	10,90	15,1	21,7	42,90	5,60	0,084	0,078	0,090	0,090	0,54	0,040
4	шлак металлургический 4232 АЦВ верх	10,8	10,80	15,6	20,0	42,80	4,99	0,098	0,083	0,17	0,17	0,55	0,037
5	шлак металлургический 4232 2229 низ-мет	5,08	5,08	10,3	32,10	45,70	5,68	0,035	0,035	0,11	0,11	0,132	0,059
6	шлак металлургический 4232 2229 верх	5,85	5,85	11,4	29,0	44,00	5,38	0,055	0,049	0,12	0,12	0,066	0,050
7	шлак металлургический 4232 2242 низ-мет	0,34	0,34	5,98	36,70	42,40	5,19	менее 0,05	менее 0,01	0,064	0,064	0,042	0,081
8	шлак металлургический 4232 2242 верх	0,36	0,36	6,32	37,20	43,90	5,29	менее 0,05	менее 0,01	0,065	0,065	0,033	0,076
9	шлак металлургический 4232 2303 низ-мет	менее 0,10	менее 0,10	3,67	40,70	43,00	5,33	менее 0,05	менее 0,01	0,031	0,031	0,065	0,090
10	шлак металлургический 4232 2303 верх	менее 0,10	менее 0,10	3,11	39,50	41,20	5,03	менее 0,05	менее 0,01	0,029	0,029	0,046	0,088

Заклучение № 06/63 от 11.11.2021 г. о состоянии измерений в лаборатории		ПАО "НЛМК" Цех Центральная лаборатория комбината											
г. Липецк, пл. Metallургов, 2													
ПРОТОКОЛ № 727 ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА													
Заявка № 1/375-43-ВП от 02.03.2023										Заказчик:			
Дата выдачи протокола: 17.03.2023										Управление			
Номер пробы	Наименование анализируемого материала	Результаты анализов в проце											
		Fe2O3	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	Cr2O3	P2O5	TiO2	C	S		
1	Шлак металлургический (4218 1822 шлак верх)	4,29	15,20	26,0	37,1	10,5	менее 0,20	0,130	0,12	0,095	0,052		
2	Шлак металлургический (4218 1822 шлак низ-мет)	3,68	14,70	30,1	35,6	10,7	менее 0,20	0,110	0,098	0,084	0,063		
3	Шлак металлургический (4218 1842 шлак верх)	0,46	2,61	42,4	34,9	10,5	менее 0,20	менее 0,010	менее 0,020	0,067	0,143		
4	Шлак металлургический (4218 1842 шлак низ-мет)	0,25	2,80	43,1	37,9	10,9	менее 0,20	менее 0,010	менее 0,020	0,076	0,150		
5	Шлак металлургический (4218 1859 шлак верх)	0,45	1,78	45,1	37,1	11,0	менее 0,20	менее 0,010	менее 0,020	0,082	0,164		
6	Шлак металлургический (4218 1859 шлак низ-мет)	0,176	1,72	46,0	37,9	11,2	менее 0,20	менее 0,010	менее 0,020	0,103	0,162		
7	Шлак металлургический (4218 1918 шлак верх)	0,24	1,57	46,5	37,4	11,1	менее 0,20	менее 0,010	менее 0,020	0,067	0,151		
8	Шлак металлургический (4218 1918 шлак низ-мет)	0,20	1,58	46,5	38,0	11,4	менее 0,20	менее 0,010	менее 0,020	0,061	0,151		
9	Шлак металлургический (4220 1928 шлак верх)	3,91	14,00	31,0	38,3	8,29	менее 0,20	0,143	0,099	0,068	0,057		

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ 4

Протоколы химического анализа шлаков

Заключение № 06/63 от 11.11.2021 г. о состоянии измерений в лаборатории		Цех Центральная лаборатория комбината										
г. Липецк, пл. Metallургов, 2												
ПРОТОКОЛ № 1488 ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА												
Заявка № 1/375-127-ВПот 25.05.2023											Заказчик:	
Дата выдачи протокола: 31.05.2023											Управление	
Номер пробы	Наименование анализируемого материала	Результаты анализов в проце										
		Fe2O3	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	Cr2O3	P2O5	TiO2	C	S	
1	Шлак металлургический 4226 2127 верх	0,31	6,23	42,8	41,6	6,20	менее 0,05	менее 0,010	менее 0,020	0,073	0,106	
2	Шлак металлургический 4226 2127 низ-мет	0,21	5,94	39,6	41,3	6,55	менее 0,05	менее 0,010	менее 0,020	0,068	0,108	
3	Шлак металлургический 4226 2110 верх	1,09	8,05	40,0	40,5	6,14	менее 0,05	менее 0,010	менее 0,020	0,088	0,096	
4	Шлак металлургический 4226 2055 низ-мет	6,97	14,40	29,6	40,6	6,30	0,11	0,083	0,12	0,071	0,045	
5	Шлак металлургический 4226 2110 низ-мет	0,33	7,87	38,7	40,5	5,90	менее 0,05	менее 0,010	0,02	0,097	0,097	
6	Шлак металлургический 4226 2055 верх	7,79	15,00	25,6	40,6	6,21	0,11	0,080	0,11	0,069	0,039	
7	Шлак металлургический 4226 АЦВ верх	10,70	15,20	23,5	39,1	7,68	0,14	0,091	0,14	0,126	0,026	
8	Шлак металлургический 4226 АЦВ низ-мет	11,40	15,00	21,8	39,6	6,45	0,12	0,086	0,12	0,098	0,029	
9	Шлак металлургический 4229 2221 верх	0,23	3,84	41,9	42,5	8,64	менее 0,05	менее 0,010	менее 0,020	0,053	0,114	

Заключение № 06/63 от 11.11.2021 г. о состоянии измерений в лаборатории		Цех Центральная лаборатория комбината										
г. Липецк, пл. Metallургов, 2												
10	Шлак металлургический 4229 2139 низ-мет	4,69	13,80	28,4	38,8	8,44	менее 0,05	0,045	0,084	0,096	0,057	
11	Шлак металлургический 4229 2156 верх	3,99	7,74	35,1	40,4	8,35	менее 0,05	менее 0,010	менее 0,020	0,087	0,096	
12	Шлак металлургический 4229 2156 низ-мет	0,20	7,08	37,2	41,4	8,35	менее 0,05	менее 0,010	менее 0,020	0,097	0,093	
13	Шлак металлургический 4229 2221 низ-мет	0,29	3,81	41,6	42,1	8,39	менее 0,05	менее 0,010	менее 0,020	0,064	0,112	
14	Шлак металлургический 4220 2139 верх	4,36	15,30	26,9	40,9	8,83	0,082	0,070	0,11	0,107	0,043	

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Спецификация используемой порошковой проволоки с феррокальциевым наполнителем.

ООО "НПО Вторпромресурсы"	
ПП-Т-14 FeCa60/40 см ТУ 25.93.15-008-18673969-2020	
партия 2812/19	
бухта №	3
наполнитель FeCa60/40 см ТУ 25.93.15-008-18673969-2020	
масса нетто бухты, кг	1074
масса брутто бухты, кг	1103
масса наполнителя в бухте, кг	627
длина проволоки в бухте, м	2582
наполнение, г/метр	243
масса 1 метра, г	416
коэф заполнения, %	58,41%
содержание кальция в наполнителе, %	38
дата изготовления	28.12.2022
печать и подпись поставщика	

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Подтверждение заявленных характеристик по удельным магнитным потерям у клиента LTC GROUP-ITALY



Legnano Teknoelectric Company - Italy

ENERGY AT WORK

SST - Data Comparison

Supplier Quality Certificate Values -vs- LTC Laboratory SST Results



COILS DESCRIPTION					Supplier Certificate Values	EBA	Laboratory Tests	Deviation LAB TEST-MILL %	
Sample N°	NMI	Supplier coil N°	Grade	Weight [Kg]	@ 1.5T - 50Hz [W/Kg]	@ 1.5T - 50Hz* [W/Kg]	@ 1.5T - 50Hz* [W/Kg]	DEV. @1,5T %	
1	I03895 A	3/6	M250-50A	8070	2,50	2,515	2,492	-0,3%	
2	I03895 B						2,489	-0,4%	
							AVG.	2,491	-0,4%
3	I03898 A	1/1	M250-50A	8220	2,43	2,441	2,446	0,7%	
4	I03898 B						2,426	-0,2%	
							AVG.	2,436	0,2%
5	I03899 A	6/2	M250-50A	7950	2,45	2,445	2,439	-0,4%	
6	I03899 B						2,463	0,5%	
							AVG.	2,451	0,0%
7	I03901 A	2/4	M250-50A	7960	2,44	2,451	2,436	-0,2%	
8	I03901 B						2,473	1,4%	
							AVG.	2,455	0,6%

