

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

МУРАТОВ ЕВГЕНИЙ ВЛАДИСЛАВОВИЧ

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ ВАКУУМ-КИСЛОРОДНОЕ
РАФИНИРОВАНИЕ**

Специальность 2.6.2 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
Доктор технических наук, профессор
Семин Александр Евгеньевич

Москва – 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Коррозионностойкая сталь является важным конструкционным материалом, который используется во всех отраслях народного хозяйства. Её сортамент весьма широк, но основную роль здесь играют низкоуглеродистые высокохромистые стали типа 08X18H10. Выплавка нержавеющей стали производится по сложной многоступенчатой технологии. Она предусматривает получение высокохромистого высокоуглеродистого полупродукта в дуговой сталеплавильной печи (ДСП) и последующую внепечную обработку (ВО): подогрев и легирование металла в агрегате ковш-печь и обезуглероживание на установках аргонокислородного или вакуум-кислородного рафинирования. Полученный жидкий металл разливают на машинах непрерывного литья заготовок либо в слитки.

В настоящее время производство нержавеющей стали в России характеризуется малыми объемами и, соответственно, повышенными издержками, что снижает его технико-экономические показатели. Это, в первую очередь, обусловлено состоянием рынка высоколегированной стали в России, что делает актуальным повышение эффективности технологии выплавки и увеличение объема производства нержавеющей стали на фоне высокого объема импорта таких сталей в РФ.

Отсутствие специализированных предприятий и участков по производству коррозионностойкой стали приводит к использованию для производства отличных по составу марок стали одних и тех же агрегатов, что сказывается на технико-экономических показателях производства коррозионностойкой стали. При этом плавки нержавеющей стали, в ряде случаев, являются одиночными. До и после них выплавляют низколегированные стали, после выпуска которых в ДСП присутствует жидкий железистый остаток (болото); он может неконтролируемо разбавлять выплавляемый высоколегированный полупродукт по концентрации основных элементов – хрома и никеля – и затруднять проведение плавки. Использование остатка металла в ДСП при выплавке высоколегированной нержавеющей стали может быть эффективным только тогда, когда плавки этой стали идут сериями. Именно такая технология должна быть основной при большом объеме производимой стали.

При обезуглероживании высокохромистой коррозионностойкой стали шлаки могут содержать повышенное количество оксидов хрома. При этом шлаки становятся густыми. Это затрудняет проведение процесса и повышает угар хрома. При открытой плавке, в ряде случаев, на шлак присаживают кокс; это

обеспечивает частичное восстановление оксидов хрома, снижение его угара, разжижение шлака и повышение технико-экономических показателей процесса. Можно предположить, что использование этого приема применительно к вакуум-кислородному процессу будет еще более эффективным, так как в вакууме восстановительная способность углерода повышается. Однако, это общее положение требует дальнейшего теоретического анализа и проверки на практике. При этом необходимо сравнить эффективность углерода, присаживаемого на шлак в составе углеродсодержащих материалов, и растворенного в металле.

Таким образом, в настоящее время выплавку нержавеющей стали зачастую вынужденно проводят одиночными плавками. Особое значение здесь имеет достоверное определение массы железистого болота от предыдущей плавки низколегированной стали, определение роли присадки кокса на шлак при вакуум-кислородном рафинировании и другие ключевые технологические факторы, влияющие на эффективность протекания процессов обезуглероживания и легирования полупродукта хромом и никелем, которые будут определять основные затраты на производство коррозионностойкой стали. Из изложенного следует, что тема диссертационного исследования является актуальной и представляет интерес для совершенствования и дальнейшего развития технологии производства нержавеющей коррозионностойкой стали.

Степень научной разработанности темы исследования

При выполнении работы опирались на результаты исследований, В. С. Дуба, В. И. Явойского, В. А. Григоряна, А. Я. Стомахина, Д. Я. Поволоцкого, К. В. Григоровича, А. В. Дуба, Б. Я. Балдаева, Г. Ф. Гладышева, Г. Кньюппеля, Х. Р. Паулса, Ли Ванли, Гу Фокуана. Способ вакуум-кислородного рафинирования высокохромистой нержавеющей стали известен достаточно давно. Он основывается на фундаментальных закономерностях процесса обезуглероживания стали в условиях вакуума. Практика использования этого процесса для обезуглероживания высокохромистых расплавов показывает, что в условиях вакуума удастся достичь низких концентраций углерода (менее 0,03 %) при достаточно малом угаре хрома. В то же время технология выплавки нержавеющей стали при наличии остатка металла в ДСП (болота) изучена недостаточно. Совершенствование процесса затрудняет проблема противоречивости данных о необходимом содержании углерода в полупродукте; кроме того, роль углерода, как восстановителя оксидов хрома шлака, исследована недостаточно. Решению этих проблем посвящена данная работа.

Цель и задачи исследования

Целью исследования является разработка рекомендаций по совершенствованию технологии производства коррозионностойкой стали методом вакуум-кислородного рафинирования, достичь которую можно путем решения следующих задач:

1. Разработать математическую модель, позволяющую по первой пробе после расплавления завалки определить массу остатка металла в ДСП от предыдущей плавки низколегированной стали.

2. Оценить влияние массы остатка металла от предыдущей плавки низколегированной стали в ДСП на технологию выплавки стали 08X18H10T.

3. Провести термодинамический и статистический анализ влияния концентрации углерода в металле и количества углерода, присаживаемого на шлак в форме углеродсодержащих материалов перед вакуум-кислородным рафинированием, на структуру потерь хрома в ходе ВКР.

4. Разработать рекомендации по совершенствованию технологии выплавки нержавеющей коррозионностойкой стали 08X18H10T, включающей вакуум-кислородное рафинирование. Оценить ожидаемое снижение затрат на выплавку стали от использования предложенных рекомендаций.

Научная новизна

1. Установлено, что технологический режим выплавки коррозионностойкой хромоникелевой и низколегированной стали в одном сталеплавильном агрегате существенно зависит от массы неконтролируемого остатка низколегированного металла предыдущей плавки, что затрудняет управление технологическим процессом. Отсутствие объективной информации о массе жидкого остатка приводит к перерасходу легирующих материалов, увеличению затрат за счет вынужденного отклонения технологического режима от теоретически обоснованного. Установление этой зависимости позволило рекомендовать теоретически и экспериментально обоснованные технологические приемы ведения плавки различного состава в конкретных условиях и близких к ним, включая информацию о жидком остатке от предыдущей плавки, а именно: серийность производства конкретных марок, учет количества и состава металла от предыдущей плавки, режим легирования и обезуглероживания.

2. Разработана теоретически обоснованная и экспериментально подтвержденная математическая модель, основанная на балансовых расчетах с учетом поведения конкретных элементов в жидком расплаве (окисление, испарение и т.д.), позволяющая оценить массу остатка металла от предыдущей плавки по первой пробе металлического расплава в ДСП.

3. Установлено, что углерод, находящийся в металлическом растворе, и, добавляемый на шлак с коксом, по-разному влияют на угар хрома при вакуум-кислородном рафинировании. При повышении концентрации растворенного углерода, согласно термодинамическим закономерностям, снижается угар хрома при последующем вакуум-кислородном обезуглероживании металла. Увеличение массы углерода, присаживаемого на шлак, приводит к повышению содержания хрома в металле подшлаковой зоны и росту потерь хрома за счет термодинамического стимулирования процессов его испарения.

Практическая значимость

1. Рекомендовано: при переходе с марки стали, не отвечающей по химическому составу назначаемой, например с низколегированной на коррозионностойкую типа 18-10, остаток металла от предыдущей плавки должен быть минимальным. Так снижение массы такого остатка, например, с 16,6 т до 6,0 т приводит к сокращению затрат на процесс выплавки стали 08X18H10T на 12,5 %.

2. Предложено скорректировать состав шихты и полупродукта, выпускаемого из ДСП: увеличение концентрации никеля в шихте с 9,6 до 10,5 %, хрома с 17,2 до 19,4 %, углерода в полупродукте с 0,67 до 0,95 % и сокращение массы углерода, присаживаемого в составе кокса на шлак перед ВКР, с 0,36 до 0 % должно обеспечить снижение затрат по металлургическому переделу на 11 %.

3. Основные результаты диссертационной работы представлены в отчете по НИР № 1691096 «Совершенствование технологии производства низкоуглеродистой коррозионностойкой стали 08X18H10T методом вакуум-кислородного рафинирования в условиях Предприятия А с целью сокращения затрат на выплавку», выполненной по заказу Предприятия А. В работе, в частности, рекомендовано: максимальное снижение массы остатка при переходе выплавки с низколегированной на коррозионностойкую сталь типа 08X18H10T; состав полупродукта по основным элементам (хром, никель); сокращение расхода углеродосодержащих материалов, например кокса, присаживаемого на шлак перед вакуумкислородным обезуглероживанием; приведены конкретные данные по снижению затрат при выполнении рекомендаций. В Акте, предоставленном Заказчиком, указано, что предоставленный отчет удовлетворяет условиям Договора.

Методология и методы исследования

Методология исследования заключалась в содержательном анализе промышленной технологии производства низкоуглеродистой коррозионностойкой стали, включающей выплавку полупродукта в дуговой

сталеплавильной печи вместимостью 120 тонн, подогрев и легирование на агрегате ковш-печь, вакуум-кислородное рафинирование и разливку в слитки.

В качестве материала для исследования использована информация по выплавке и разливке стали 08X18H10T в условиях Предприятия «А», отвечающая периоду с 2016 по 2019 гг.

Для термодинамического моделирования поведения металла в различных технологических условиях использована программа ShyTherMa.

Анализ влияния параметров обработки металла на технико-экономические показатели выплавки стали 08X18H10T выполнен методом регрессионного статистического анализа и описательной статистики в программных средах MS Excel и Statistica.

Положения, выносимые на защиту

1. Выплавка марок стали, значительно отличающихся по химическому составу (коррозионностойкие хромоникелевые и низколегированные) в одном сталеплавильном агрегате с оставлением неконтролируемого по массе остатка низколегированного металла от предыдущей плавки существенно затрудняет управление технологическим процессом производства.

2. Балансовая математическая модель, позволяющая оценить массу остатка металла от предыдущей плавки по первой пробе металлического расплава в ДСП.

3. Повышение концентрации углерода в металле снижает угар хрома за период вакуум-кислородного вакуумирования. В то же время увеличение массы углерода, присаживаемого на шлак в виде кокса перед ВКР, приводит к повышению потерь хрома в газовую фазу.

4. Оставление неконтролируемого по массе железистого остатка металла от предыдущей плавки низколегированной стали при выплавке высоколегированной стали 08X18H10T приводит к перерасходу легирующих материалов и росту потерь металла при разливке в виде сливов и недоливок. Увеличение массы железистого остатка низколегированного полупродукта в ДСП не приводит к сокращению общего времени выплавки стали 08X18H10T. Снижение массы такого остатка от средней – 16,6 до минимальной, наблюдаемой на практике – 6 т должно привести к сокращению затрат по металлургическому переделу на 12,5 %.

5. Увеличение концентрации никеля в шихте с 9,6 до 10,5 %, хрома с 17,2 до 19,4 %, углерода в полупродукте с 0,67 до 0,95 %, сокращение массы углерода, присаживаемого в составе кокса на шлак перед ВКР, с 0,36 до 0 % должно обеспечить снижение затрат по металлургическому переделу на 11 %.

Степень достоверности

Все данные, представленные в работе, получены при непосредственном участии соискателя при проведении промышленных плавов и материалов, изложенных в паспортах плавов на конкретном предприятии. Химический состав металла и шлака определялся на аналитическом оборудовании предприятия, аттестованным и позволяющим с достаточной точностью и объективностью принимать за достоверность полученные результаты анализа.

Апробация результатов

Результаты работы были представлены на двух профильных конгрессах и конференциях, тезисы одного доклада включены в РИНЦ. Результаты исследования опубликованы в пяти статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК, включенных в РИНЦ, в том числе одна из них входит в международную базу «Scopus».

Основные результаты диссертационной работы представлены в отчете по НИР № 1691096 «Совершенствование технологии производства низкоуглеродистой коррозионностойкой стали 08X18H10T методом вакуум-кислородного рафинирования в условиях Предприятия А с целью сокращения затрат на выплавку», выполненной по заказу Предприятия А. В Акте указано, что отчет удовлетворяет условиям договора. Отчет был принят, что подтверждено соответствующим Актом.

Личный вклад автора

Непосредственное участие соискателя ученой степени кандидата технических наук в выборе предмета исследования, обосновании основных задач работы и получении экспериментальных данных по технологическому процессу производства коррозионностойкой стали на агрегатах – дуговая сталеплавильная печь и установка ковш-печь. Автором выполнен теоретический анализ процессов в системе «металл-шлак-газовая фаза», протекающих при производстве коррозионностойкой стали и проведена обработка результатов промышленных плавов. Разработаны математические модели, позволяющие оценить как количество остатка металла в дуговой печи, так и его влияние на технологические показатели процесса, предложены рекомендации по снижению затрат на производство; подготовлены публикации и доклады по теме работы.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографического списка. Диссертация изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит

30 рисунков, 26 таблиц и Приложения. Библиографический список включает 110 наименований отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Аналитический обзор литературы

В главе проведена оценка актуальности исследования, рассмотрены основные публикации, посвященные состоянию рынка нержавеющей стали в РФ и мире, а также проблемы совершенствования технологии выплавки коррозионностойкой стали 08X18H10T.

Показано, что в РФ к 2025 году ожидаемый дефицит нержавеющей стали составляет ≈ 500 тыс. т в год. Данное обстоятельство свидетельствует об острой необходимости наращивания производства высоколегированной стали в России. В случае организации массового производства продукции из нержавеющей стали выплавку стали можно было бы организовать длинными сериями. Однако анализ состояния рынка и технологии показывает, что отечественные предприятия вынуждены чередовать плавки низколегированных и высоколегированных марок стали. При этом влияние массы остатка металла от предыдущей плавки низколегированной стали в ДСП на технологию выплавки стали 08X18H10T практически не изучено.

Решение данной проблемы затруднено в связи с отсутствием возможности прямого достоверного измерения массы данного остатка. В связи с этим особую роль приобретает расчетный метод определения массы остатка металла в ДСП от предыдущей плавки низколегированной стали. Для реализации этого подхода необходима разработка математической модели, позволяющей по первой пробе после расплавления завалки оценить массу этого остатка.

Считается, что наращивание массы «болота» в ДСП должно приводить к сокращению длительности выплавки стали, однако данное положение характерно в большей степени для низколегированных сталей. Ситуация, когда плавки низколегированных и высоколегированных марок стали чередуются – в данный момент не изучена и требует дополнительной оценки влияния массы начального железистого остатка в ДСП на длительность выплавки полупродукта и продолжительность внепечной обработки стали 08X18H10T.

В работах, посвященных рационализации технологии выплавки стали 08X18H10T, одним из наиболее актуальных является вопрос об элементном составе шихты ДСП и порядке отдачи материалов в расплав с целью минимизации потерь металла. Появление технологии плавки с использованием остатка жидкого металла в ДСП делает необходимым проведение исследований по определению оптимального состава шихты и порядка отдачи материалов в новых условиях с целью снижения затрат на выплавку стали при реализации предложенных рекомендаций.

В главе сформулированы цель и задачи исследования, состоящего в изучении технологии производства нержавеющей коррозионностойкой стали 08X18H10T, включающей вакуум-кислородное рафинирование, с целью её совершенствования.

Глава 2. Исходные материалы и методики исследования

Во второй главе описаны предмет и методика исследования в рассматриваемой работе. Предметом исследования в диссертации являлась технология выплавки стали 08X18H10T в ДСП вместимостью 120 тонн в условиях Предприятия «А».

Для решения задач, поставленных в исследовании, работу необходимо было разделить на несколько этапов:

- предварительное знакомство с технологией выплавки стали в условиях предприятия, выделение её отличительных особенностей;
- термодинамическая проработка гипотез с помощью расчётов отдельных реакций и моделирования взаимодействия элементов в системе «металл-шлак-газ» с применением программы «SyTherMa»;
- сравнение результатов статистического анализа имеющихся массивов данных плавильных карт с результатами термодинамического моделирования;
- разработка рекомендаций, направленных на снижение затрат при выплавке нержавеющей стали с использованием вакуум-кислородного рафинирования.

В качестве исследуемого материала был использован массив технологических данных плавильных карт предприятия с 2016 по 2019 гг.

Термодинамическое моделирование поведения металла в различных технологических условиях проведено в программе ShyTherMa.

С использованием программных сред MS Excel (зависимости от одного фактора) и Statistica (зависимости от двух и более факторов) статистическому анализу был подвергнут общий массив данных для 27 плавков.

Глава 3. Влияние массы железистого остатка на показатели плавки стали 08X18H10T в ДСП

В главе 3 выполнен анализ способов оценки остаточной массы полупродукта низколегированной стали (железистое «болото») перед последующей плавкой стали 08X18H10T; рассмотрено её влияние на технико-экономические показатели плавки нержавеющей стали.

Упрощенный расчетный метод оценки массы болота в ДСП сводится к следующему. Выход годного металла за время выплавки полупродукта в ДСП принимается постоянным и, зачастую, равным $\approx 0,9$. Делается допущение, что масса легированного остатка в печи равна нулю, то есть выпуск металла всегда производится «насухо».

Тогда массу начального железистого болота в дуговой печи можно определить по уравнению:

$$m_{\text{б, оценка}} = \frac{m_{\text{ШЭП, факт}} - m_{\text{ШЭП, прог}}}{0,9} \quad (1)$$

где: $m_{\text{ШЭП, факт}}$ – фактическая масса полупродукта (шихты электропечной – ШЭП) в ковше; измеряется путем взвешивания ковша до и после выпуска металла из ДСП, т;

$m_{\text{ШЭП, прог}}$ – прогнозируемая расчетная масса полупродукта без учета железистого болота, т.

$$m_{\text{ШЭП, прог}} = 0,9 \cdot m_{\text{ш}} \quad (2)$$

где: $m_{\text{ш}}$ – фактическая масса твердой металлошихты, загруженной в ДСП т.

Отсюда, если масса железистого остатка в ДСП от предыдущей плавки равна нулю, то масса легированного полупродукта должна составлять:

$$m_{\text{ШЭП, прог}} = 0,9 \cdot m_{\text{ш}} \quad (3)$$

Для того, чтобы проверить применимость данной упрощенной модели, сравним её с предлагаемой в данной работе моделью, где масса болота оценивается как разность фактической массы загруженной металлошихты $m_{\text{ш}}$ и расчетной массы полупродукта в печи $m_{\text{р, Ni}}$ с учетом потерь компонентов металла в шлаковую $m_{\text{ок}}$ и газовую фазы $m_{\text{исп}}$ за период расплавления:

$$m_{\text{б, Ni}} = m_{\text{р, Ni}} + m_{\text{ок}} + m_{\text{исп}} - m_{\text{ш}} \quad (4)$$

Тогда, допуская неизменность массы никеля, массу полупродукта по расплавлению можно найти, зная концентрацию никеля в шихте и полупродукте.

$$m_{p,Ni} = \frac{m_{ш} \cdot [\% Ni]_{ш}}{[\% Ni]_p} \quad (5)$$

где: $[\% Ni]_{ш}$ – расчетная концентрация Ni в шихте, %;
 $[\% Ni]_p$ – фактическая концентрация Ni в полупродукте после расплавления шихты, %.

Рассмотрим, как масса железистого болота, рассчитанная по обем методикам, влияет на легирование стали 08X18H10T (рисунки 1 и 2).

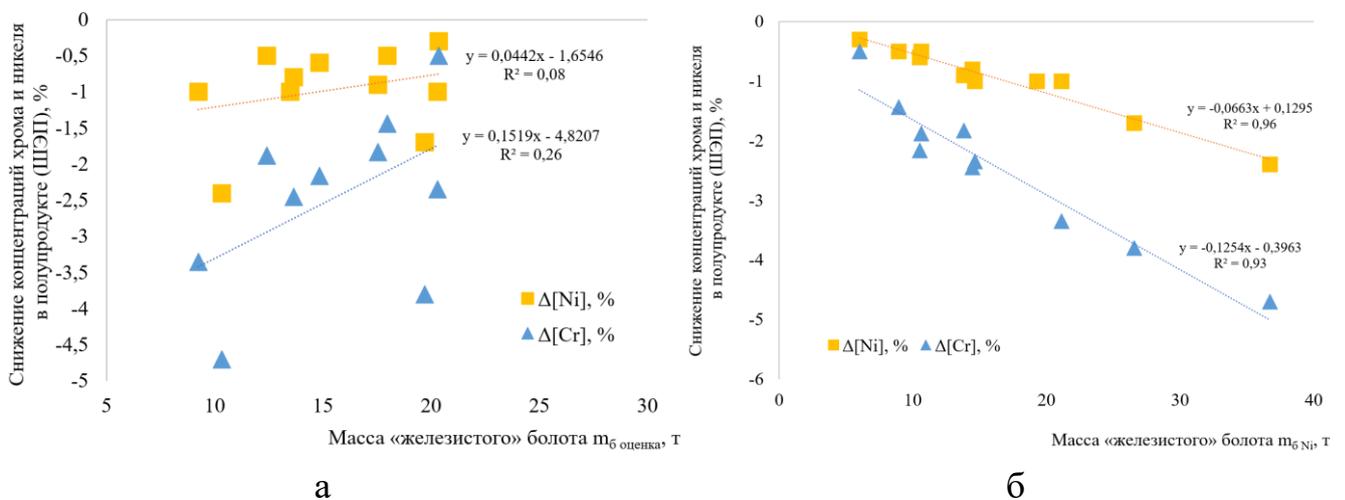


Рисунок 1 – Влияние расчётной массы железистого болота на снижение концентраций никеля и хрома в металле при выплавке легированного полупродукта в ДСП; а – упрощенная оценка, б – предлагаемая методика

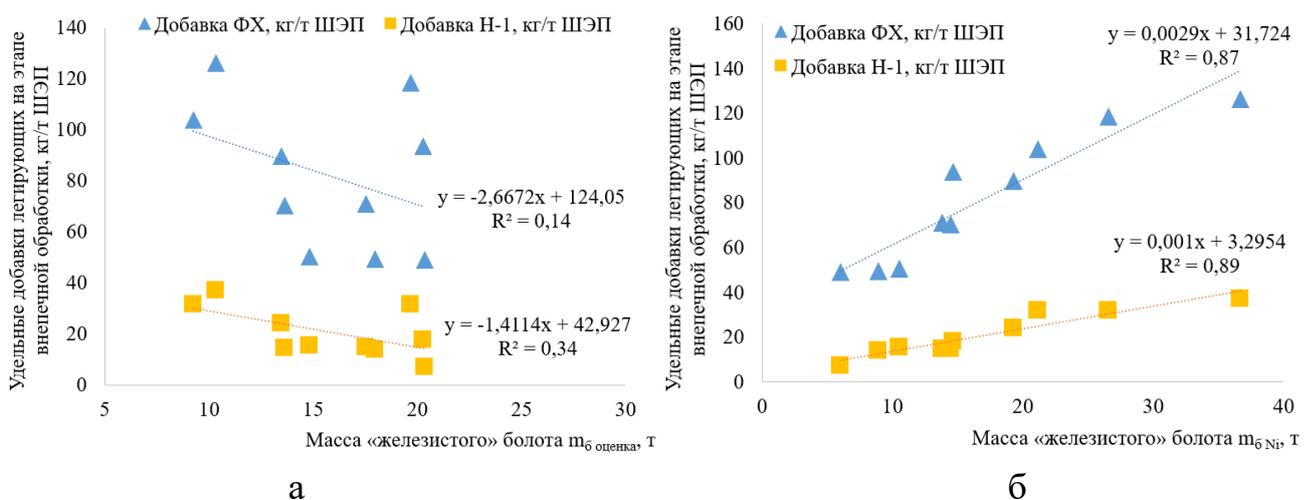


Рисунок 2 – Влияние расчетной массы железистого болота на удельное количество добавок феррохрома и металлического никеля на этапе внепечной обработки, а – упрощенная оценка, б – предлагаемая методика

Из данных рисунков 1 и 2 видно, что согласно предлагаемой методике при увеличении $m_{б,Ni}$ происходит разбавление полупродукта по содержанию легирующих компонентов; это приводит к дополнительному расходу феррохрома и никеля для компенсации этого разбавления. В то же время, повышение массы железистого болота, оцененной по упрощенной методике $m_{б,оценка}$, приводит к снижению расхода легирующих, что не отвечает фактическим данным.

Таким образом, предлагаемая методика расчета железистого остатка металла от предыдущей плавки низколегированной стали в ДСП является более корректной в сравнении с упрощенной.

Необходимо отметить, что разбавляющее воздействие железистого остатка в печи оказывает комплексное негативное влияние на технико-экономические показатели выплавки стали. Это обусловлено тем, что железистое болото приводит к необходимости присадки избыточного количества легирующих материалов на этапе внепечной обработки, поэтому к моменту разливки образуется «лишний» годный металл, который теряется в виде сливов и недоливок (рисунок 3).

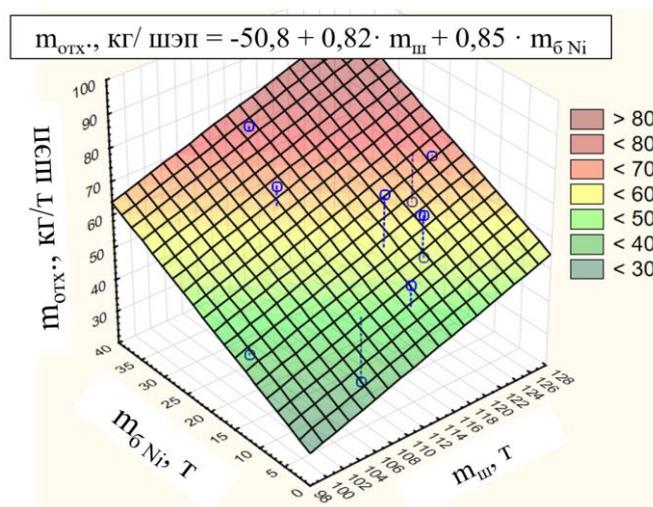


Рисунок 3 – Зависимость удельного количества отходов на этапе разливки от массы металлошихты и массы железистого болота в ДСП (расчет по предлагаемой методике)

Таким образом, из материала главы 3 следует, что неправильная оценка массы железистого болота приводит к перерасходу легирующих материалов (хрома и никеля) и возрастанию количества отходов на этапе разливки. Одна тонна железистого болота вызывает разбавление полупродукта по никелю на 0,066 % и хрому на 0,125 %; увеличение расхода феррохрома на 2,9 кг и никеля металлического на 1 кг на тонну полупродукта; а также рост количества отходов на этапе разливки в виде сливов и недоливок на 0,85 кг/т ШЭП.

Глава 4. Исследование потерь металла при внепечном рафинировании

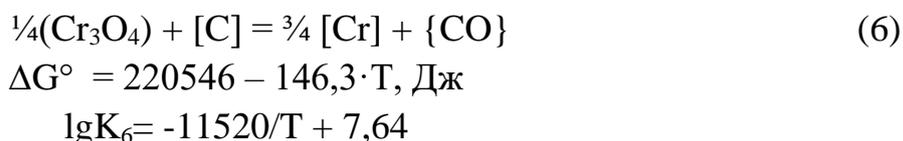
В главе 4 выполнен анализ влияния содержания хрома и углерода в полупродукте и количества углерода, присаженного на шлак в составе кокса перед ВКР, на потери хрома из металла в ходе внепечной обработки стали 08X18H10T.

В полупродукте на Предприятии «А» фактическое содержание углерода составляет 0,6 - 0,9 %. Ранее считалось достаточным иметь содержание углерода в металле перед кислородной продувкой в ДСП порядка 0,3 %, а в полупродукте перед ВКР – 0,4 %. То есть проблема начального содержания углерода в полупродукте перед кислородной продувкой продолжает оставаться актуальной.

Для эффективного использования восстановительной способности углерода в вакууме на рассматриваемом предприятии перед началом ВКР на шлак присаживают некоторое количество кокса, которое в ходе обезуглероживания должно восстанавливать оксиды хрома из шлака, поддерживать шлак в жидкоподвижном состоянии, обеспечивать снижение потерь хрома в целом. В пересчете на концентрацию углерода присадка 100-500 кг кокса на шлак эквивалентна 0,1-0,35 [%C]. Отметим, что присадка кокса на шлак использовалась ранее при выплавке нержавеющей стали в открытой дуговой печи на заводе «Днепроспецсталь» и при проведении научно-исследовательских работ «МИСИС» на предприятии «Красный Октябрь».

Для оценки эффективности наличия кокса на поверхности хромистого шлака, подтверждения высокой восстановительной способности углерода в вакууме, выполнен термодинамический расчет восстановления хрома из шлака растворенным в металле углеродом и присаженным на поверхность шлака коксом. Расчет произведен для сплава с 18 % хрома и 10 % никеля при $T = 1923 \text{ K}$ и остаточном давлении 0,001– 0,01 атм.

Запишем реакцию восстановления оксида хрома растворенным в металле углеродом.



При $T = 1923 \text{ K}$ величина $K_6 = 44,6$. Выражение K_6 имеет вид

$$K_6 = [\text{Cr}]^{3/4} \cdot P_{\text{CO}} / (x_{\text{Cr}_3\text{O}_4}^{1/4} \cdot \gamma_{\text{Cr}_3\text{O}_4}^{1/4} \cdot [\%C] \cdot f_C)$$

При допущении, что шлак – совершенный раствор, коэффициент активности $\gamma_{Cr_3O_4} = 1$ и мольная доля $x_{Cr_3O_4} = (\%Cr_3O_4)/(M_{Cr_3O_4} \cdot \Sigma n_{RO})$, после преобразований получим

$$(\%Cr_3O_4) = M_{Cr_3O_4} \cdot \sum n_{RO} \cdot \left(\frac{[\%Cr]^{3/4} \cdot P_{CO}}{K_6 \cdot [\%C] \cdot f_C} \right)^4,$$

где $M_{Cr_3O_4}$ – молярная масса Cr_3O_4 , $M_{Cr_3O_4} = 220$;

Σn_{RO} – число молей в 100 г шлака, $\Sigma n_{RO} = 1,7$;

f_C – коэффициент активности углерода, $f_C = 0,5$.

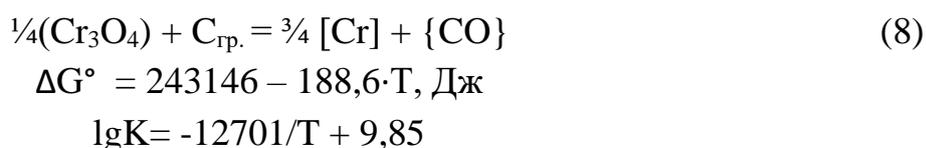
Оценка содержания $(\%Cr_3O_4)$, равновесного с концентрацией углерода $[\%C] = 0,01$ % при $P_{CO} = P_{ост} = 0,01$ атм., дает значение $(\%Cr_3O_4) = 0,9$ % – отвечает реальным значениям 0,4-2,6 %. При более низких остаточных давлениях $(\%Cr_3O_4)$ еще меньше. То есть растворенный углерод, даже при концентрации 0,01 %, может достаточно полно восстанавливать хром из шлака и обеспечивать низкий угар хрома по механизму окисления.

Для оценки восстановительной способности оксидов хрома углеродом кокса скомбинируем реакцию (6) с реакцией растворения графита в железе (7)

$$C_{гр} = [C] \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = 22600 - 42,3 \cdot T, \text{ Дж.}$$

Получим реакцию восстановления оксидов хрома твердым углеродом, присаживаемым на шлак



При $T = 1923$ К значение константы равновесия K_8 равно 1759. Выражение K имеет вид:

$$K_8 = \frac{[\%Cr]^{3/4} \cdot P_{CO}}{a_{C_{гр}} \cdot a_{(Cr_3O_4)}^{1/4}}$$

Тогда при активности графита $a_{C_{гр}} = 1$ после аналогичных преобразований получим

$$(\%Cr_3O_4) = M_{Cr_3O_4} \cdot \sum n_{RO} \cdot \left(\frac{[\%Cr]^{3/4} \cdot P_{CO}}{K_8} \right)^4.$$

Расчеты для реакции (8) показывают, что равновесное с твердым углеродом содержание ($\%Cr_3O_4$) в шлаке при $P_{ост} = 1$ атм. составляет $2 \cdot 10^{-7} \%$. То есть в вакууме хром из шлака восстанавливается твердым углеродом практически полностью. В то же время фактический угар хрома при ВКР может достигать 1 %.

Для того, чтобы учесть влияние различных факторов на фактическое снижение концентрации хрома в металле за время вакуумирования (потери хрома), в программе «Statistica» был выполнен множественный регрессионный анализ, учитывающий содержание углерода и хрома в металле, а также количество углерода, присаженого на поверхность шлака перед ВКР; получена соответствующая математическая модель (рисунок 4).

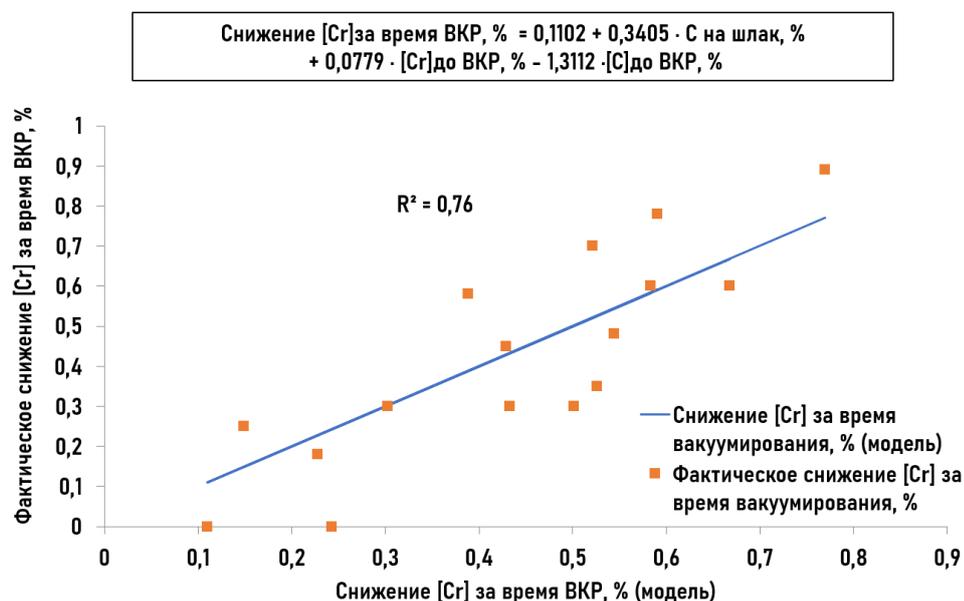


Рисунок 4 – Оценка адекватности математической модели, прогнозирующей снижение концентрации хрома в металле за время вакуумирования

Из рисунка 4 видно, что повышение концентрации углерода в металле перед вакуумированием на 0,1 % приводит к снижению потерь хрома за время ВКР на 0,131 % или 1,31 кг/т. Увеличение количества углерода, присаживаемого с добавками на шлак на 0,1 %, повышает потери хрома на 0,034 % или 0,34 кг/т.

Для уточнения роли отдельных реакций взаимодействия оксидов хрома с твердым углеродом и углеродом, растворенным в металле (реакции 9–13), выполнен расчет энергий Гиббса для этих реакций применительно к реальным условиям вакуум-кислородного рафинирования (рисунок 5):

$$\frac{1}{4}Cr_3O_4 + C_{ТВ} = CO_{(г)} + \frac{3}{4}Cr_{(газ)}; \Delta G_1^0 = 499725 - 247,4 \cdot T \text{ Дж}; \quad (9)$$

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + RT \ln \frac{P_{CO} \cdot P_{Cr}^{3/4}}{x_{Cr_3O_4}^{1/4} \cdot 1 \cdot 1^{1/4}} = \Delta G_1^0 + RT \ln \frac{P_{ост} \cdot P_{ост}^{3/4}}{x_{Cr_3O_4}^{1/4}} \text{ Дж};$$

$$\frac{1}{4}\text{Cr}_3\text{O}_4 + [\text{C}] = \text{CO}_{(\text{r})} + \frac{3}{4}\text{Cr}_{(\text{газ})}; \Delta G_2^0 = 477125 - 205,1 \cdot T \text{ Дж}; \quad (10)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + RT \ln \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cr}}^{3/4}}{x_{\text{Cr}_3\text{O}_4}^{1/4} \cdot [\text{C}] \cdot f_{\text{C}}} = \Delta G_2^0 + RT \ln \frac{P_{\text{ост}} \cdot P_{\text{ост}}^{3/4}}{x_{\text{Cr}_3\text{O}_4}^{1/4} \cdot [\text{C}] \cdot f_{\text{C}}} \text{ Дж};$$

$$\frac{1}{4}\text{Cr}_3\text{O}_4 + [\text{C}] = \text{CO}_{(\text{r})} + \frac{3}{4}[\text{Cr}]; \Delta G_3^0 = 220625 - 146,25 \cdot T \text{ Дж}; \quad (11)$$

$$\Delta G_3 = \Delta G_3^0 + RT \ln \frac{P_{\text{CO}} \cdot [\text{Cr}]^{3/4}}{x_{\text{Cr}_3\text{O}_4}^{1/4} \cdot [\text{C}] \cdot f_{\text{C}}} = \Delta G_3^0 + RT \ln \frac{P_{\text{ост}} \cdot [\text{Cr}]^{3/4}}{x_{\text{Cr}_3\text{O}_4}^{1/4} \cdot [\text{C}] \cdot f_{\text{C}}} \text{ Дж};$$

$$\text{Cr}_{(\text{ж})} = \text{Cr}_{(\text{газ})}; \Delta G_4^0 = 342000 - 116,13 \cdot T \text{ Дж}; \quad (12)$$

$$\Delta G_4 = \Delta G_4^0 + RT \ln \frac{P_{\text{Cr}}}{a_{[\text{Cr}]}} = \Delta G_4^0 + RT \ln \frac{P_{\text{ост}}}{[\% \text{Cr}]/100}; \text{ Дж}$$

$$\frac{1}{4}\text{Cr}_3\text{O}_4 + \text{C}_{\text{ТВ}} = \text{CO}_{(\text{r})} + \frac{3}{4}[\text{Cr}]; \Delta G_5^0 = 243146 - 188,6 \cdot T, \text{ Дж} \quad (13)$$

$$\Delta G_5 = \Delta G_5^0 + RT \ln \frac{P_{\text{CO}} \cdot [\text{Cr}]^{3/4}}{x_{\text{Cr}_3\text{O}_4}^{1/4} \cdot 1 \cdot 1^{1/4}} = \Delta G_5^0 + RT \ln \frac{P_{\text{ост}} \cdot [\text{Cr}]^{3/4}}{x_{\text{Cr}_3\text{O}_4}^{1/4}} \text{ Дж};$$

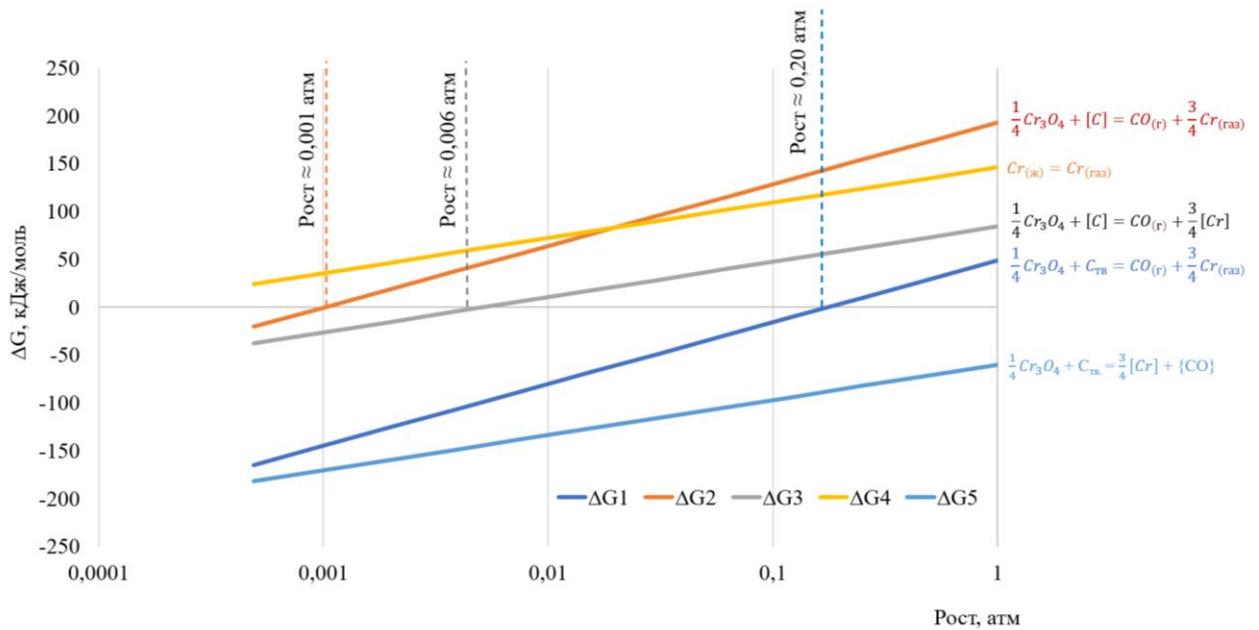


Рисунок 5 – Влияние остаточного давления на ΔG реакций (4.4-4.8) при $[\text{Cr}] = 18 \%$, $[\text{C}] = 0,01 \%$, $T = 1923 \text{ К}$, $x_{\text{Cr}_3\text{O}_4} = 0,002$, $f_{\text{C}} = 0,48$

Из рисунка 5 видно, что испарение хрома при взаимодействии оксидов хрома с твердым углеродом (реакция 9) развивается при остаточном давлении в

камере ниже 0,2 атм. При рабочем давлении 0,001 атм. термодинамическая способность хрома, восстанавливаемого из шлака твердым углеродом, перейти в газовую фазу либо в металлический раствор становится практически одинаковой.

Таким образом, в главе выполнен термодинамический анализ распределения хрома в системе «металл-шлак-газ» в зависимости от концентрации углерода в металле и наличия присадок углерода на шлак перед вакуум-кислородным рафинированием. Проведен сравнительный анализ экспериментальных данных плавов высоколегированной стали типа 08X18H10T в условиях Предприятия «А» с результатами термодинамических расчетов. Установлено, что углерод, растворенный в металле и углерод, присаживаемый на шлак, по-разному влияют на потери хрома в ходе вакуумирования. Это связано с тем, что углерод, присаживаемый на шлак, стимулирует процессы испарения хрома.

Установлено, что повышение концентрации углерода в металле перед вакуумированием на 0,1 % приводит к снижению потерь хрома за время ВКР на 1,31 кг/т. Увеличение количества углерода, присаживаемого с добавками кокса на шлак на 0,1 %, повышает потери хрома на 0,34 кг/т. Для снижения потерь хрома за время ВКР необходимо минимизировать массу присаживаемого на шлак углерода и повысить содержание углерода в металле перед вакуумированием до максимальной из опробованных на практике. В случае необходимости обработку шлака коксом или аналогичным УСМ целесообразно проводить при атмосферном давлении перед ВКР или при остаточном давлении более 0,2 атм. в ходе вакуум-кислородного рафинирования.

Глава 5. Оценка снижения затрат на выплавку стали

Для оценки влияния исследуемых факторов на уровень затрат при выплавке одной тонны годных слитков из стали 08X18H10T в главе рассмотрен поэтапный расчет на примере двух плавов с различной массой начального железистого болота (плавка №10 – 10,62 т; плавка №11 – 26,56 т). Показано, что увеличение массы железистого болота с 10,62 до 26,56 т приводит к существенному росту затрат на получение одной тонны жидкой стали с 107,5 до 121,2 тыс. руб./т или с 113,5 до 129,2 тыс. руб./т годных слитков. Аналогичным образом выполнен расчет основных затрат на получение одной тонны жидкой стали и годных слитков для всего массива плавов стали 08X18H10T, где наблюдалось начальное железистое болото различной массы $m_{он}$ (рисунок б).

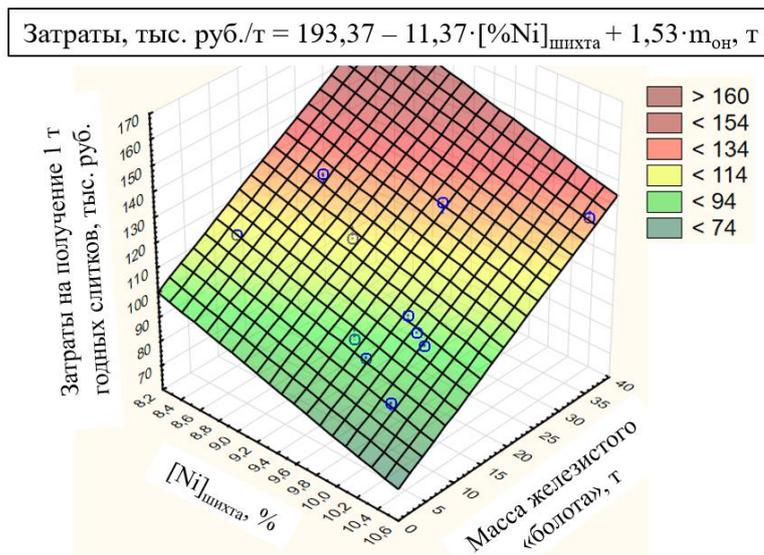


Рисунок 6 – Влияние содержания никеля в шихте и массы железистого остатка в ДСП от предыдущей плавки на удельные затраты при получении годных слитков

Выполненный в работе статистический анализ показал, что увеличение содержания никеля в шихте ДСП на 1 % снижает удельные затраты на получение годных слитков на 11,37 тыс. руб./т, в то же время рост массы железистого болота на одну тонну приводит к их увеличению на 1,53 тыс. руб./т.

В исследовании также оценено влияние других (вторичных) факторов на отклонение фактических удельных затрат от прогнозируемых по модели, учитывающей только основные факторы (масса железистого болота и концентрация никеля в шихте), а именно влияние концентрации углерода в металле и присадок углеродсодержащих материалов на поверхность шлака перед ВКР на отклонение фактических затрат от основной модели (рисунок 6). Отметим, что данные на рисунке 6 отвечают узкому интервалу концентрации хрома перед ВКР – от 15,5 до 16,95 %.

Рисунок 6 показывает, что увеличение концентрации углерода в металле перед ВКР на 1% снижает затраты на получение одной тонны годных слитков на 6,26 тыс. руб./т; такое же количество углерода, присаженого на шлак, повышает затраты на 7,15 тыс. руб./т годных слитков.

Рассмотрим влияние концентрации хрома в шихте ДСП и массы феррохрома, присаживаемого на этапе внепечной обработки стали, на отклонение фактических затрат на выплавку 1 т годных слитков от значений, прогнозируемых по модели (см. рисунок 6). Для этого предварительно построим зависимость роста затрат на выплавку одной тонны годных слитков от суммарных удельных расходов углеродистого феррохрома ФХ850 и низкоуглеродистого феррохрома ФХ025 (рисунок 7).

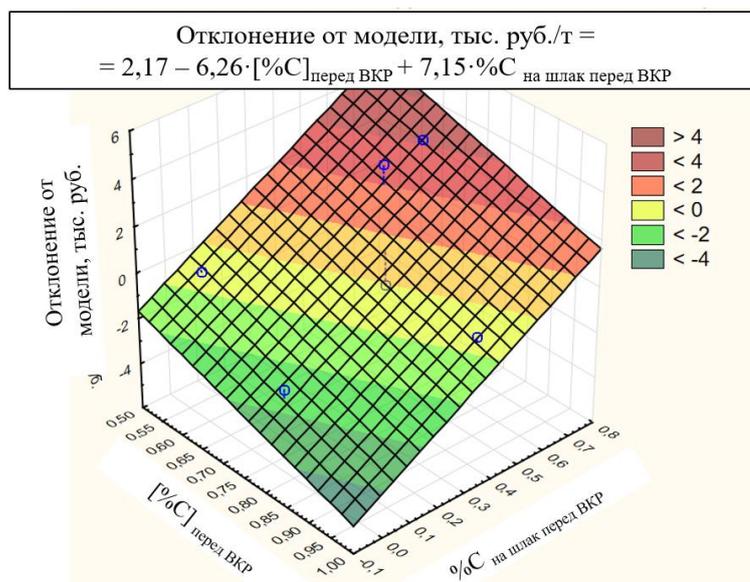


Рисунок 7 – Влияние концентрации углерода в металле и удельных присадок углерода на поверхность шлака перед ВКР на отклонение фактических затрат при получении одной тонны годных слитков от прогнозируемых по модели (см. рисунок 6)

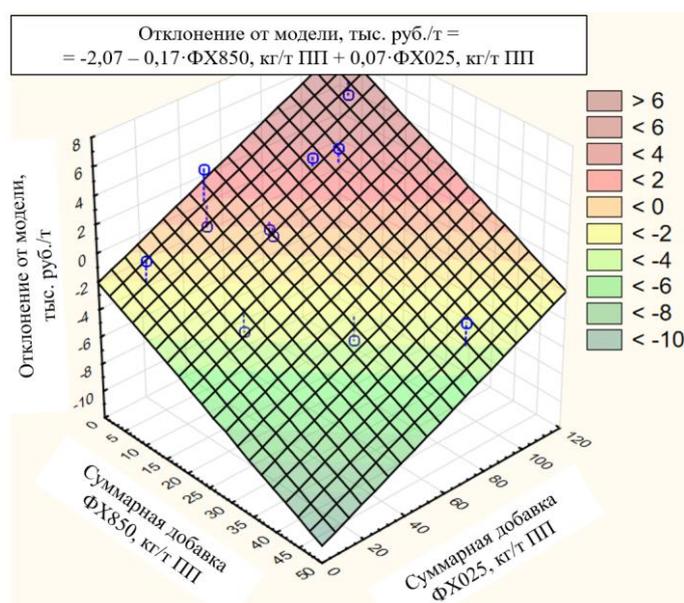


Рисунок 8 – Влияние удельного расхода феррохрома марок ФХ850 и ФХ025 при выплавке стали на отклонение фактических затрат при получении одной тонны годных слитков от прогнозируемых по модели (см. рисунок 6)

Из рисунка 8 видно, что использование высокоуглеродистого феррохрома взамен низкоуглеродистого снижает удельные затраты на выплавку стали. При этом не стоит считать, что увеличение расхода высокоуглеродистого феррохрома в целом сокращает затраты. Снижение стоимости в данном случае происходит в сравнении с низкоуглеродистым ФХ025.

Получим зависимость расхода феррохрома марок ФХ850 и ФХ025 за период внепечной обработки от концентрации хрома в полупродукте (ПП) (рисунок 9).

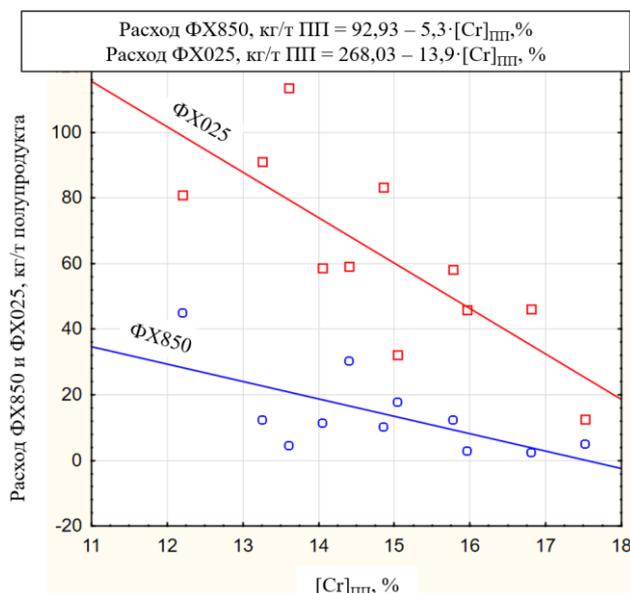


Рисунок 9 – Влияние содержания хрома в полупродукте ДСП на расход феррохрома марок ФХ850 и ФХ025 за период внепечной обработки, кг/т полупродукта

Рисунок 9 показывает, что увеличение концентрации хрома в полупродукте ДСП снижает расход феррохрома обеих марок за период внепечной обработки стали. Получим уравнение, прогнозирующее концентрацию хрома в полупродукте в зависимости от массы железистого болота от предыдущей плавки низколегированной стали и концентрации хрома в шихте (рисунок 10).

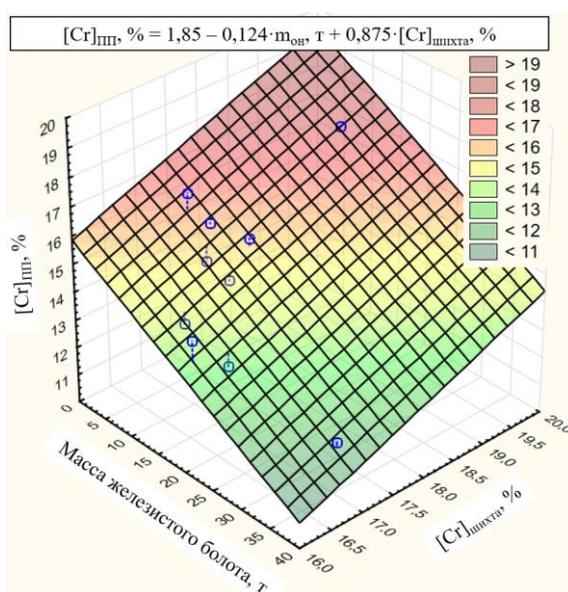


Рисунок 10 – Влияние концентрации хрома в шихте и массы железистого болота на содержание хрома в полупродукте

Согласно полученным уравнениям, представленным на рисунках 8, 9 и 10, рассчитаем снижение затрат за счет увеличения концентрации хрома в шихте на 1%:

$$\Delta_{затрат} = \sum(\Delta m_{\phi Xi} \cdot \Delta Z_{\phi Xi}), \text{ тыс. руб. / т} \quad (14)$$

где: $\Delta Z_{\phi X850} = -0,17$, тыс. руб./т ПП – изменение затрат от изменения расхода ФХ850 на 1 кг/т ПП;

$\Delta Z_{\phi X025} = 0,07$, тыс. руб./т ПП – изменение затрат от изменения расхода ФХ025 на 1 кг/т ПП;

$\Delta m_{\phi X850} = -5,3 \cdot \Delta[Cr]_{ПП}$ – изменение расхода ФХ850, кг/т ПП;

$\Delta m_{\phi X025} = -13,9 \cdot \Delta[Cr]_{ПП}$ – изменение расхода ФХ025, кг/т ПП;

$\Delta[Cr]_{ПП} = 0,875 \cdot \Delta[Cr]_{шихта}$ – изменение концентрации хрома в полупродукте, %;

Тогда $\Delta_{затрат} = 0,875 \cdot (-5,3) \cdot (-0,17) + 0,875 \cdot (-13,9) \cdot 0,07 = -0,06$ тыс. руб./т.

Выполним расчет снижения затрат при условии реализации предложенных в данном исследовании рекомендаций. Для этого выпишем значения факторов выплавки стали типа 08X18H10T (таблица 1): средние по массиву (А) и рекомендуемые в рамках анализируемого массива (Б).

Таблица 1 – Расчет снижения затрат при условии реализации предлагаемых рекомендаций по усовершенствованию технологии выплавки стали 08X18H10T, тыс. руб. на тонну годных слитков

	Масса болота, т	[Ni] _{шихт.} , %	(C) _{на шлак} , %	[C] _{до ВКР} , %	[Cr] _{шихт.} , %
Среднее по массиву значение фактора (А)	16,61	9,63	0,36	0,67	17,23
Рекомендуемое значение фактора (Б)	Не более 6	≈10,5	0	≈0,95	≈19,4
$\Delta = Б - А$	-10,59	0,87	-0,36	0,28	2,17
Удельное изменение затрат от фактора на тонну слитков, тыс. руб. (В)	1,53/1т (рис. 6)	-11,37/1% (рис. 6)	7,25/1% (рис. 7)	-6,26/1% (рис. 7)	-0,06/1% (ур. 14)
Суммарное изменение затрат, тыс. руб. на тонну годных слитков, $\Gamma = \Delta \cdot В$	-16,20	-9,89	-2,61	-1,75	-0,13
Изменение затрат, % $\Gamma \cdot 100 \% / 130$ тыс. руб.	12,5	7,6	2,0	1,3	0,1

Анализ технологии выплавки коррозионностойкой стали типа 08X18H10T с использованием вакуум-кислородного рафинирования показывает, что основным способом снижения затрат и повышения экономической эффективности является сокращение массы железистого болота от предыдущей плавки низколегированной

стали. Для того, чтобы дополнительно снизить затраты на выплавку, рекомендуется повысить концентрации хрома, никеля в шихте и углерода в полупродукте; минимизировать присадки углеродсодержащих материалов на поверхность шлака перед вакуум-кислородным рафинированием или отказаться от них полностью.

Таким образом, в главе 5 получены количественные показатели влияния основных факторов на снижение затрат при выплавке стали 08X18H10T в условиях Предприятия «А». Основным экономический эффект от реализации рекомендаций достигается за счет снижения средней по массиву массы «болота» с 16,61 до 6 т, это позволит сэкономить 16,2 тыс. руб./т. годных слитков. Увеличение содержания никеля в шихте с 9,63 до 10,5 % должно привести к снижению удельных затрат на получение годных слитков на 9,89 тыс. руб./т. Отказ от присадок углерода на шлак позволит снизить затраты на 2,61 тыс. руб./т годных слитков. Увеличение концентрации углерода в металле перед ВКР с 0,67 до 0,95 % снижает затраты на получение 1 т годных слитков на 1,75 тыс. руб./т. Увеличение концентрации хрома в шихте с 17,23 до 19,4 % должно привести к сокращению затрат на получение 1 т годных слитков на 0,13 тыс. руб./т.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Проведено исследование технологии выплавки нержавеющей коррозионностойкой стали в условиях Предприятия «А», включающей вакуум-кислородное рафинирование с чередованием плавов 08X18H10T и стали низколегированного сортамента. Оценено влияние железистого остатка металла в ДСП от предыдущей плавки на показатели последующей плавки стали 08X18H10T. Рассмотрено влияние растворенного в металле углерода и твердого углерода, присаживаемого на шлак перед ВКР, на потери хрома в ходе внепечной обработки стали.

1. Установлено, что технологический режим выплавки коррозионностойкой хромоникелевой и низколегированной стали в одном сталеплавильном агрегате существенно зависит от массы неконтролируемого остатка низколегированного металла предыдущей плавки, что затрудняет управление технологическим процессом. Отсутствие объективной информации о массе жидкого остатка приводит к перерасходу легирующих материалов, увеличению затрат за счет вынужденного отклонения технологического режима от теоретически обоснованного. Установление этой зависимости позволило рекомендовать теоретически и экспериментально обоснованные технологические приемы ведения плавов различного состава в конкретных условиях и близких к

ним, включая информацию о жидком остатке от предыдущей плавки, а именно: серийность производства конкретных марок, учет количества и состава металла от предыдущей плавки, режим легирования и обезуглероживания.

2. Разработана теоретически обоснованная и экспериментально подтвержденная математическая модель, основанная на балансовых расчетах с учетом поведения конкретных элементов в жидком расплаве (окисление, испарение и т.д.), позволяющая оценить массу остатка металла от предыдущей плавки по первой пробе металлического расплава в ДСП.

3. Установлено, что углерод, находящийся в металлическом растворе, и, добавляемый на шлак с коксом, по-разному влияют на угар хрома при вакуум-кислородном рафинировании. При повышении концентрации растворенного углерода, согласно термодинамическим закономерностям, снижается угар хрома при последующем вакуум-кислородном обезуглероживании металла. Увеличение массы углерода, присаживаемого на шлак, приводит к повышению содержания хрома в металле подшлаковой зоны и росту потерь хрома за счет термодинамического стимулирования процессов его испарения.

4. Рекомендовано: при переходе с марки стали, не отвечающей по химическому составу назначаемой, например с низколегированной на коррозионностойкую типа 18-10, остаток металла от предыдущей плавки должен быть минимальным. Так снижение массы такого остатка, например, с 16,6 т до 6,0 т приводит к сокращению затрат на процесс выплавки стали 08X18H10T на 12,5 %.

5. Предложено скорректировать состав шихты и полупродукта, выпускаемого из ДСП: увеличение концентрации никеля в шихте с 9,6 до 10,5 %, хрома с 17,2 до 19,4 %, углерода в полупродукте с 0,67 до 0,95 % и сокращение массы углерода, присаживаемого в составе кокса на шлак перед ВКР, с 0,36 до 0 % должно обеспечить снижение затрат по металлургическому переделу на 11 %.

Основные результаты диссертационной работы представлены в отчете по НИР № 1691096 «Совершенствование технологии производства низкоуглеродистой коррозионностойкой стали 08X18H10T методом вакуум-кислородного рафинирования в условиях Предприятия А с целью сокращения затрат на выплавку», выполненной по заказу Предприятия А. В Акте указано, что отчет удовлетворяет условиям договора. Отчет был принят, что подтверждено соответствующим Актом.

**СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ
ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Публикации в рецензируемых журналах из списка ВАК

1. Е. В. Муратов, С. В. Подкур, А. Е. Семин, Г. И. Котельников, В. А. Дурынин. Влияние массы железистого «болота» на эффективность выплавки стали 08X18H10 в ДСП // Тяжелое машиностроение, 2023. – №1-2. – С. 39-47 (ВАК, РИНЦ);

2. Е. В. Муратов, С. В. Подкур, А. Е. Семин, Г. И. Котельников, В. А. Дурынин. Влияние углерода в металле и присадок кокса на шлак перед окислительным вакуумированием стали типа 08X18H10 на потери хрома // Тяжелое машиностроение, 2023. – № 3. – С. 25-34 (ВАК, РИНЦ);

3. Е. В. Муратов, С. В. Подкур, А. Е. Семин, Г. И. Котельников, В. А. Дурынин. Технологические и экономические тенденции развития производства коррозионностойкой стали в России // Тяжелое машиностроение, 2023. – № 4. – С. 24-28 (ВАК, РИНЦ).

4. Е. В. Муратов, С. В. Подкур, А. Е. Семин, Г. И. Котельников. Влияние способа оценки массы железистого остатка в ДСП на ход и показатели плавки коррозионностойкой стали // Черные металлы, 2024. – № 10. – С. 9-13 (ВАК, РИНЦ, Scopus)

5. Е. В. Муратов, С. В. Подкур, А. Е. Семин, Г. И. Котельников. Повышение экономической эффективности технологии выплавки коррозионностойкой стали с использованием вакуум-кислородного рафинирования // Тяжелое машиностроение, 2024. – № 9. – С. 28-33 (ВАК, РИНЦ).