



ЛАСМЕТ

ООО Лаборатория специальной металлургии

Дата выполнения перевода: 29.08.2006

Язык оригинала: английский

Переводчик: Е.А. Шерстобитова

Редактор: А.А. Алексеенко

Авторы: Чи Жянь, Жен Ию, Жу Лисинь

Заглавие перевода: **Развитие технологии производства чистой стали в компании Baosteel**

Аннотация: Компания Baosteel достигла значительных успехов в разработке технологий, обеспечивающих низкий уровень содержания в стали углерода, азота, общего кислорода, фосфора, серы, а также неметаллических включений. В предлагаемой статье представлены основные технические решения, разработанные в компании Baosteel (с учетом мирового опыта) для массового производства IF-стали и стали для трубопроводов.

Ключевые слова: чистая сталь, IF-сталь, сталь для трубопроводов, производство стали

Автор: CUI Jian, ZHENG Yiyu, ZHU Lixin

Заглавие оригинала: **Progress of production technology of clean steel in Baosteel**

Основное заглавие источника: Baoshan Iron and Steel Co., LTD. Technical Report

Место издания, место проведения мероприятия – город, страна: China

Год 2004

Том

№

Стр. 1-10

1. Введение

Под термином «чистая сталь» обычно подразумевают сталь, в которой содержание элементов-примесей, таких как фосфор, сера, общий кислород, азот, водород (иногда углерод) и неметаллических включений предельно низкое. Состав и количество так называемых элементов-примесей в стали варьируется в зависимости от марки стали. Причем определенный элемент для одной марки стали может быть вредным, а для другой — не только безвредным, но даже полезным. Иными словами, контроль элементов различен для различных требований к свойствам стали. По технологии производства IF-стали, содержание углерода, азота, общего кислорода и неметаллических включений должно быть минимальным — низкое содержание этих элементов придает стали большую пластичность, высокое значение r -value, хорошее качество поверхности. Высококачественная сталь для трубопроводов требует сверхнизкого содержания серы, низкого содержания фосфора, азота, общего кислорода и определенного соотношения Ca/S .

С середины 1990-х годов компания Baosteel приступила к разработке новейших технологий выплавки чистой стали. Исследовательская работа была сконцентрирована на разработке собственных технологий для массового производства стали с низким содержанием примесей (IF-сталь, сталь для трубопроводов и т.д.).

Данная статья посвящена процессу развития технологий производства чистой стали в компании Baosteel.

2. Развитие собственной технологии производства чистой стали

2.1 Технология производства стали со сверхнизким содержанием серы

Десульфурация расплавленного чугуна представляет собой достаточно экономичный и эффективный метод десульфурации, широко применяющийся в сталеплавильном производстве. Специалистами Baosteel были разработаны две модели десульфурации в миксере (с применением флюсов на основе CaO и CaC_2) и десульфурация в ковше для заливки чугуна (с применением флюса на основе Mg). Если исходное содержание серы, до десульфурации, составляет от 150 до 300 *ppm* ($1\ ppm = 10^{-4}\%$), то после десульфурации максимальное содержание серы в чугуне ограничено 10 – 30 *ppm*.

Известно, что возможности конвертера для десульфурации ограничены. В случае если исходное содержание серы в чугуне очень низкое, в конвертере часто наблюдается прирост серы в результате добавок извести и скрапа с более высоким содержанием серы. Установлено, что обеспечить стабильный выпуск стали с содержанием серы ниже 30 *ppm* только посредством предварительной обработки чугуна практически невозможно. Поэтому развитие технологии десульфурации жидкой стали после выпуска из конвертера было необходимо.

В компании Baosteel были последовательно разработаны три вида десульфурации на стадии рафинирования. Их основные характеристики таковы:

А. Вариант десульфурации с добавлением десульфуратора в RH-вакууматор (вариант А)

- Создание высокоэффективного десульфуратора на основе $CaO-CaF_2$.

- Ввод десульфуратора в вакуумную камеру через бункер для легирующих.
- Контроль шлака, попадающего из конвертера на выпуске (количество шлака должно быть минимальным) и раскисление шлака в ковше.

В. Вариант десульфурации инжектированием порошковых реагентов в RH-вакууматор (вариант В)

- Создание плавленного десульфуратора на основе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$,
- Применение нижнего положения фурмы для полного инжектирования порошка в расплавленную сталь.
- Раскисление расплавленной стали и ковшевого шлака.

С. Вариант десульфурации в печи-ковше (вариант С)

- Создание десульфуратора на основе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$
- Оптимизация модели раскисления шлака
- Применение интенсивного перемешивания металла для интенсификации реакции между шлаком и металлом.

Результаты промышленных испытаний технологий десульфурации представлены в табл. 1:

Таблица 1. Результаты испытаний разных вариантов десульфурации

Вариант	$[S]_{\text{нач.}} \text{ (ppm)}$	$[S]_{\text{конечн.}} \text{ (ppm)}$	Степень десульфурации (%)
А	28,4	16,2	43,0
В	61,9	35,8	42,2
С	67,0	8,7	87,0

$[S]_{\text{нач.}}$: среднее первичное содержание серы

$[S]_{\text{конечн.}}$: среднее содержание серы после десульфурации

Из таблицы 1 видно, что для вариантов десульфурации в камере циркуляционного вакуумирования, степень десульфурации составляет около 40 %. Данные варианты пригодны в качестве дополнительной меры контроля содержания серы. В то же время, очевидно, что десульфурация в печи-ковше наиболее эффективна: средний коэффициент десульфурации достигает 87 %. При этом содержание серы в металле может быть ниже 10 ppm, а ее средний уровень составляет 8,7 ppm.

2.2 Технология производства низкофосфористой стали

В компании Baosteel были проведены следующие промышленные эксперименты, связанные с контролем содержания фосфора:

1. Предварительная обработка чугуна (обескремнивание, дефосфорация, десульфурация) + кислородно-конвертерный процесс с малым количеством шлака (индекс объема шлака = 0,3) — (вариант А)

2. Предварительная обработка чугуна (десульфурация) + кислородно-конвертерный процесс с большим количеством шлака (индекс объема шлака = 1,0) — (вариант В)
3. Предварительная обработка чугуна (обескремнивание, дефосфорация, десульфурация) + кислородно-конвертерный процесс с большим количеством шлака (индекс объема шлака = 1,0) — (вариант С)
4. Предварительная конвертерная обработка (дефосфорация) + кислородно-конвертерный процесс со средним количеством шлака (индекс объема шлака = 0,6) — (вариант D)

Результаты дефосфорации в описанных выше случаях показаны на рис. 1.

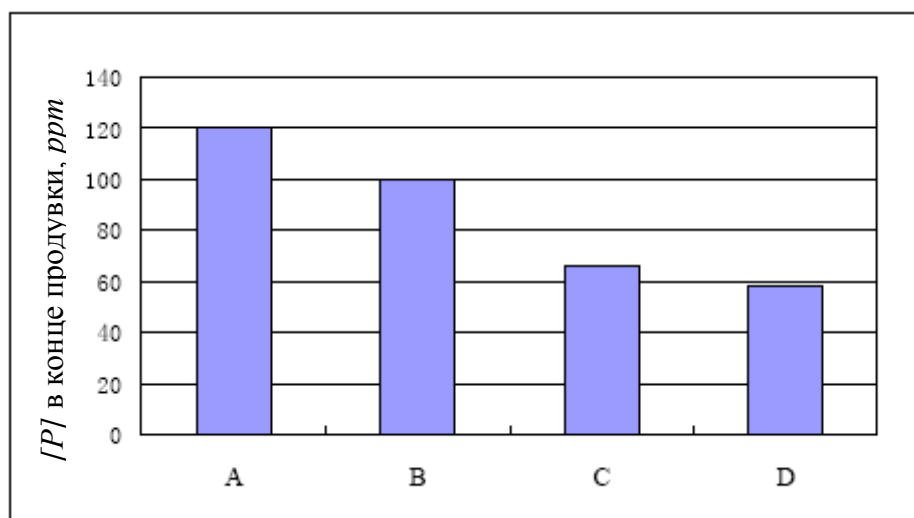


Рис. 1. Сравнение среднего [P] в конце продувки в конвертере при разных вариантах технологии

Как видно из рис. 1, среднее содержание фосфора, достигнутое в вариантах С и D, составляет соответственно 66 и 58 ppm. Следовательно, данные варианты (С и D) являются эффективными методами производства низкофосфористой стали.

2.3 Технология производства стали с низким содержанием кислорода

Компанией Baosteel был внедрен ряд мер, позволяющих уменьшить количество включений Al_2O_3 , общего кислорода (T[O]) и предотвращающих эмульгирование шлака в металл [в кристаллизаторе] при производстве стали с низким содержанием кислорода (такой, как IF-сталь):

- Применение шлакового стопора для контроля количества шлака, попадающего в стальковш: толщина не более 70 мм.
- Раскисление шлака в стальковше добавлением алюминиевой сечки, для снижения содержания в нем общего железа (T. Fe) во время повалки.
- Контроль [O] в конце RH-обезуглероживания и длительности циркуляции после RH-обезуглероживания.
- Внедрение технологии рафинирования [от включений] в промковше.
- Применение флюса [в кристаллизаторе] с высокой вязкостью для предотвращения эмульгирования в металл.

- Оптимальный расход аргона в погружном стакане и стабилизация уровня в кристаллизаторе в процессе непрерывной разливки

1) Раскисление шлага в ковше

Соотношение между $T.Fe$ в шлаке в сталковше (после раскисления шлага) и $T[O]$ в металле в промковше показано на рис. 2. Как видно из рисунка, содержание $T[O]$ в промковше уменьшается по мере понижения содержания $T.Fe$ в шлаке. Как правило, при производстве стали с низким содержанием кислорода ($T[O]$ н. б. 30 ppm) предпочтительно иметь содержание $T.Fe$ в шлаке менее 8%.

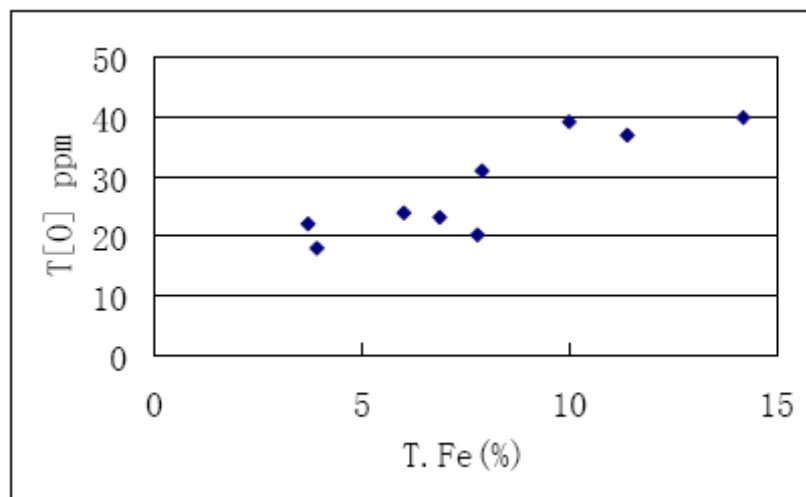


Рис. 2. Зависимость между $T.Fe$ в шлаке и $T[O]$ в промковше

2) Соотношение между $[O]$ в конце RH-обезуглероживания и $T[O]$ в промковше

Соотношение между $[O]$ в конце RH-обезуглероживания и $T[O]$ в промковше показано на рис. 3. Как видно из рисунка, $T[O]$ в промковше увеличивается с увеличением $[O]$ в конце RH-обезуглероживания. Таким образом, для улучшения чистоты металла необходимо, чтобы уровень $[O]$ в конце RH-обезуглероживания был минимальным.

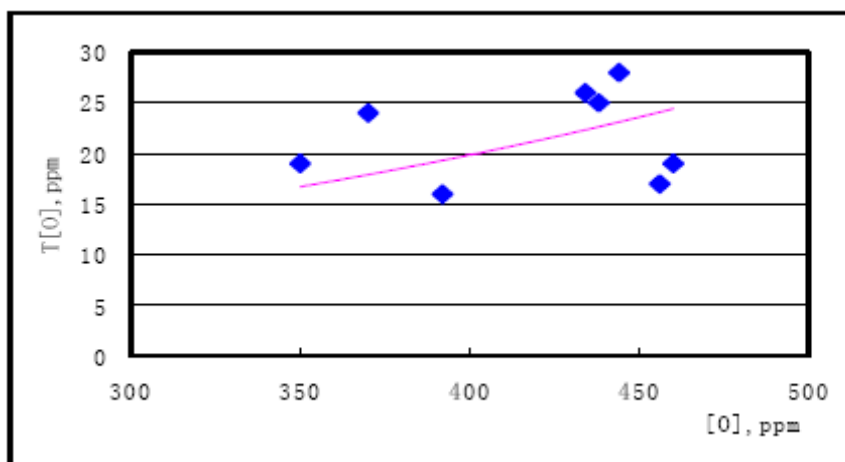


Рис. 3. Зависимость между $[O]$ в конце RH-обезуглероживания и $T[O]$ в промковше

3) Влияние основности покровного шлака в проковше на содержание T[O]

На рис. 4 показаны изменения содержания T[O] в процессе разливки в зависимости от основности применяемых в проковше покровных шлаков. Как видно из рисунка, содержание T[O] в проковше может быть уменьшено за счет повышения основности покровного шлака в проковше.

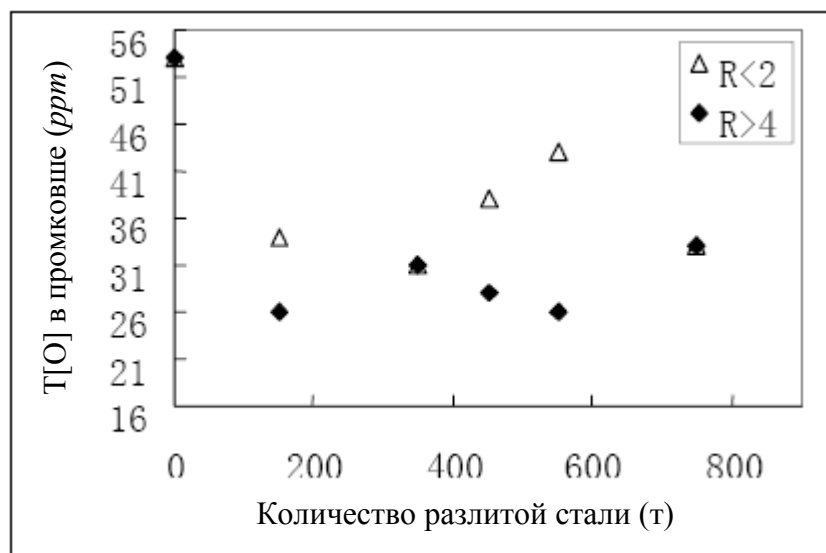


Рис 4. Уровень T[O] в проковше в процессе разливки, в зависимости от типа покровного шлака ($R = CaO/SiO_2$)

На рис. 5 и 6 показана доля включений на единицу площади в зависимости от основности покровного шлака в проковше. Как видно из этих рисунков, процент соотношения количества включений на единицу площади тем ниже, чем основность покровного шлака выше.

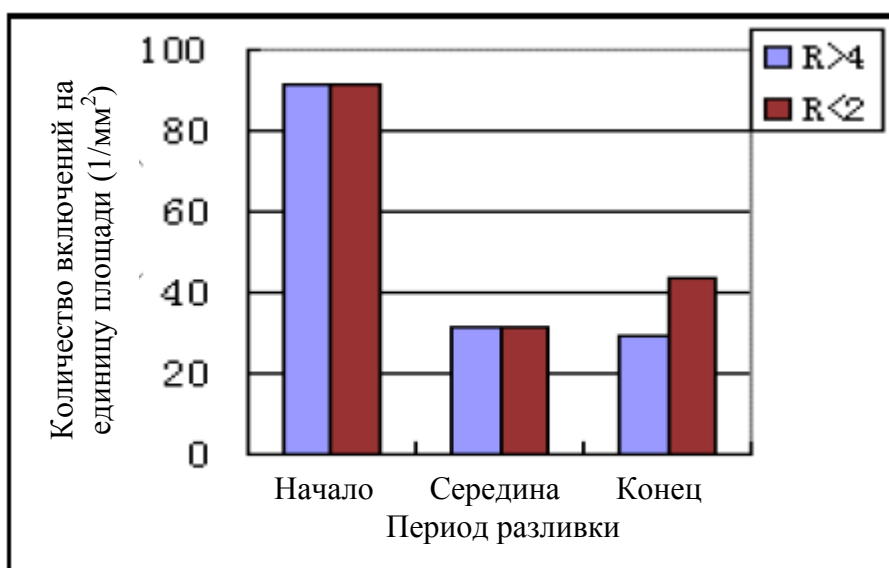


Рис. 5. Количество включений на единицу площади в процессе разливки металла, в зависимости от применяемых флюсов

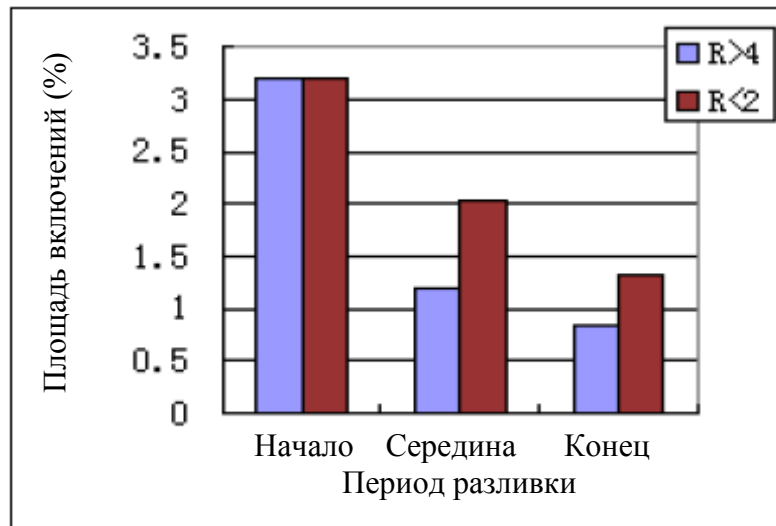


Рис. 6. Площадь включений, в зависимости от применяемых флюсов.

4) Влияние контроля потоков в проковше на чистоту стали ^[1]

На рис. 7 показана эффективность удаления макровключений, уменьшения общего кислорода и микровключений различными элементами контроля потоков металла. Эффективность варианта А (две перегородки и один порог с фильтром) в проковше по трем перечисленным параметрам составляет 80%, 54% и 25% соответственно. Результаты промышленных испытаний показывают высокую эффективность удаления микровключений с помощью фильтра. Эффективность удаления микровключений без фильтра составляет 10%, с фильтром — 22%.

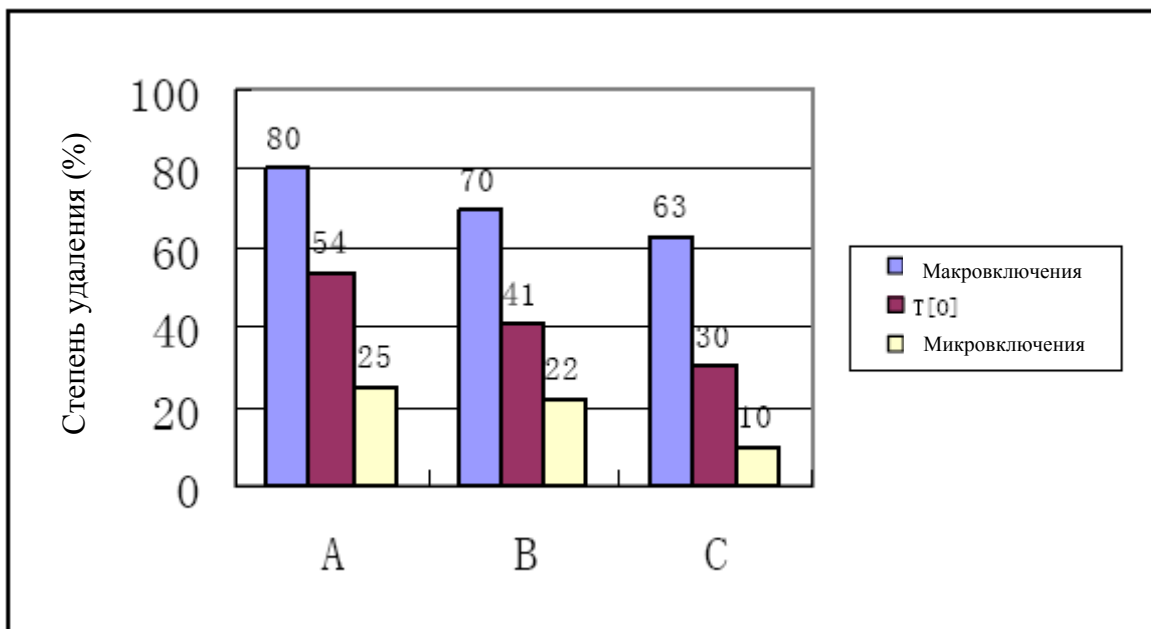


Схема 7. Влияние работы устройств контроля потоков металла в проковше на удаление включений

А — 2 перегородки и 1 порог с фильтром, В — 1 перегородка и 1 порог с фильтром, С — 1 перегородка и 1 порог без фильтра.

2.4 Технология производства стали с низким содержанием азота

Снижение содержания азота в конвертере после продувки и предотвращение поглощения азота на последующих стадиях обработки металла — два основных условия при производстве стали с низким содержанием азота.

2.4.1 Процесс продувки в конвертере, обеспечивающий низкое содержание азота

Процесс продувки в конвертере, обеспечивающий низкое содержание азота, применяется при производстве низкоазотистой стали:

- Контролирование содержания азота в чугуна и доли чугуна.
- Оптимизация шлакового режима и режима продувки в кислородном конвертере.

Внедрение этой технологии позволяет снизить уровень азота в конце продувки до содержания менее 13 ppm.

2.4.2 Предотвращение насыщения азота металлом

Насыщение металла азотом на выпуске может быть разным, в зависимости от условий выпуска. Выпуск без раскисления (алюминием) предпочтителен для уменьшения прироста азота [на выпуске] (рис. 8).

Среднее значение прироста азота на выпуске с раскислением составляет 16,8 ppm, и 5 ppm — без раскисления (рис. 8).

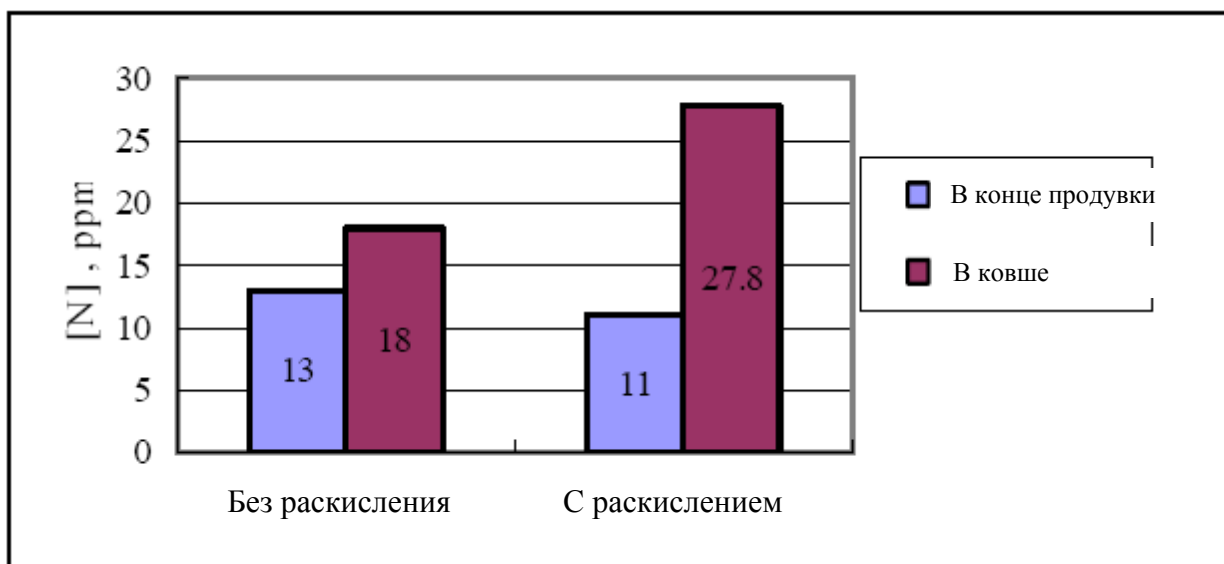


Рис. 8. Сравнение прироста азота на выпуске без раскисления и с раскислением

В процессе отливки слабов наибольший прирост азота возникает при переливе из сталковша в промковш^[2]. Чтобы предотвратить прирост азота используется защитная труба, а зазор, остающийся между защитной трубой и ковшом герметизируется аргоном и специальным уплотнением. На сегодняшний

день в процессе непрерывной разливки прирост азота удалось сократить до значений менее 1,5 ppm.

После принятия перечисленных мер, компания Baosteel получила возможность массово производить сталь с низким содержанием азота (содержание азота не превышает 20 ppm).

2.5 Технология производства сверхнизкоуглеродистой стали

2.5.1 Технология RH-обезуглероживания

Методы RH-обезуглероживания основаны на двух следующих принципах:

- Контроль содержания углерода и кислорода до RH-обезуглероживания
- Технология RH-обезуглероживания

1) Контроль содержания углерода и кислорода до RH-обезуглероживания

Содержание [C] и [O] до и после RH-обезуглероживания показано на рис. 9. Можно видеть, что начальное содержание [C] и [O] в выделенной квадратом области наиболее оптимальное для RH-обезуглероживания. В этом случае содержание [C] и [O] после RH-обезуглероживания и расход алюминия для раскисления находятся на низком уровне, что способствует повышению чистоты стали.

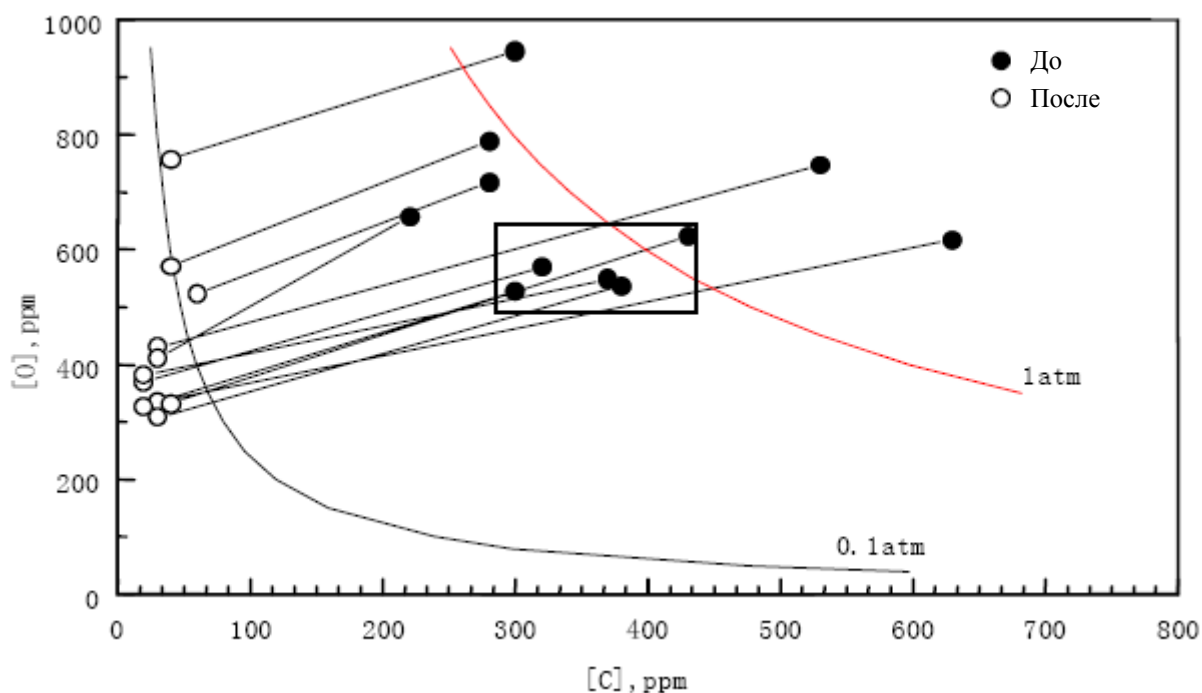


Рис. 9. Содержание [C] и [O] до и после RH-обезуглероживания

2) Технология повышения степени обезуглероживания

Результаты большинства фундаментальных исследований показывают, что основной метод повышения эффективности RH-обезуглероживания состоит в

увеличении скорости циркуляции расплавленного металла в камере циркуляционного вакуумирования. Скорость циркуляции может быть выражена следующей формулой:

$$Q = 7,43 \times 10^3 G^{1/3} D^{4/3} (\ln p_1/p_2)^{1/3},$$

где Q – скорость циркуляции металла (кг/мин.)
 G – скорость потока транспортирующего газа (м³/мин.)
 D – диаметр [внутренний] погружного патрубка (см)
 p_1 – атмосферное давление (мм рт. ст.)
 p_2 – давление в вакуумной камере (мм рт. ст.)

Из формулы видно, что скорость циркуляции может быть увеличена за счет увеличения скорости подачи транспортирующего газа и увеличения диаметра погружного патрубка, а также снижения давления в вакуумной камере. Среди всех этих условий изменение диаметра погружного патрубка оказывает наибольшее влияние на скорость циркуляции расплавленного металла.

Ключевые параметры RH-установки №1 и RH-установки №2 компании Baosteel приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры установок RH в цехе №1 в Baosteel

Параметр		RH №1	RH №2
Обрабатываемое количество (т/плавка)		300	300
Диаметр погружного патрубка (мм)		500	750
Скорость подачи транспортирующего газа (Нл/мин.)		1200 ~ 1400	2000 ~ 3000
Продувка кислородом	Тип	ОВ	MFB
	Скорость потока (Нм ³ /час)	1000 ~ 1500	2000 ~ 2800
Мощность вакуумного насоса (кг/час) при давлении менее 0,5 мм рт. ст.		950	1100

На рис. 10 показаны изменения содержания углерода в зависимости от времени в процессе RH-обезуглероживания.

Как видно из табл. 2, диаметр погружного патрубка, скорость подачи газа, а также мощность вакуумного насоса в RH №2 значительно выше, чем в RH №1. На рис. 10 видно, что степень обезуглероживания может быть увеличена, а время обработки может быть сокращено за счет этих преимуществ.

2.5.2 Технология, предотвращающая прироста углерода

В числе многих факторов, влияющих на прирост углерода, важной причиной является то, что огнеупоры и флюс, использующиеся в производстве стали, содержат углерод. Соответствующие исследования, проводившиеся в компании Baosteel, были сконцентрированы на двух направлениях.

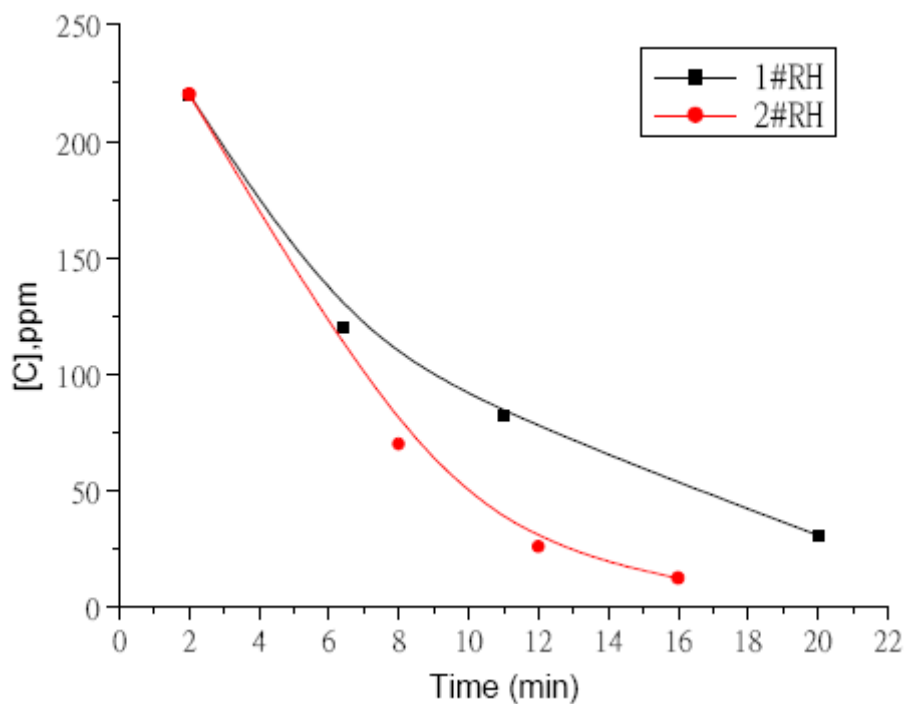


Рис. 10. Сравнение обезуглероживания в RH №1 и RH №2 в компании Baosteel.

1) Применение высокоосновного флюса в промковше

В сравнении с обычным флюсом, используемым в промковше ($R = \text{CaO}/\text{SiO}_2 < 2$), новейший высокоосновный флюс ($R > 4$) имеет более низкое содержание углерода. На рис. 11 показано изменение содержания углерода в процессе разливки в зависимости от основности флюса в промковше. Как видно из рисунка, уменьшение содержания углерода во флюсе положительно влияет на предотвращение прироста углерода.

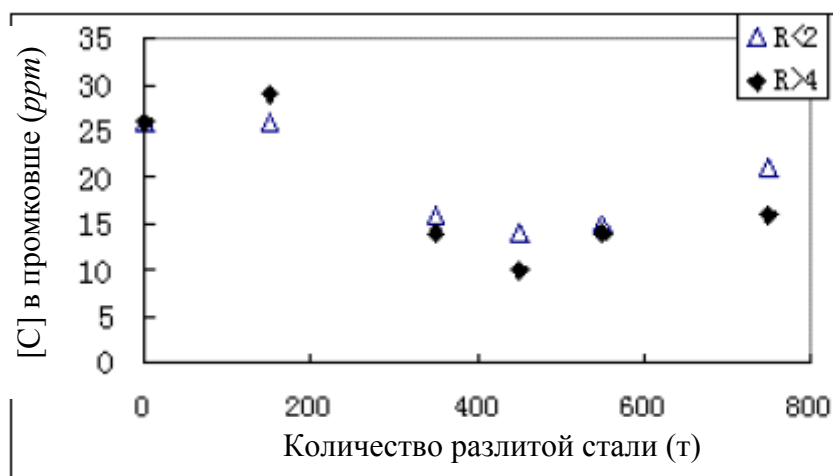


Рис. 11. Содержание углерода в пробах из промковша при использовании разных флюсов

2) Флюс [для кристаллизатора] с высокой вязкостью и низким содержанием углерода

Низкое содержание углерода во флюсе является первичным условием предотвращения прироста углерода в сверхнизкоуглеродистой стали. Кроме того, повышение вязкости флюса — желательная мера для предотвращения прироста углерода, поскольку высокая вязкость помогает снизить скорость диффузии углерода из флюса в расплавленный металл.

Поэтому высоковязкий флюс с низким содержанием углерода был разработан. Сравнение степени прироста углерода до и после усовершенствования свойств флюса показано на рис. 12.

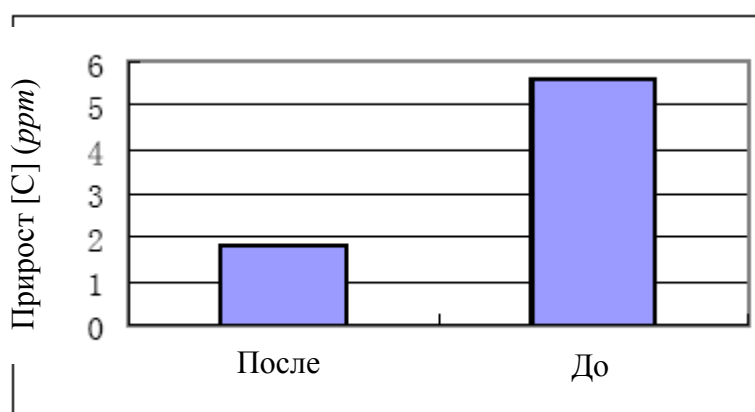


Рис. 12. Сравнение степени прироста углерода до и после усовершенствования свойств флюса

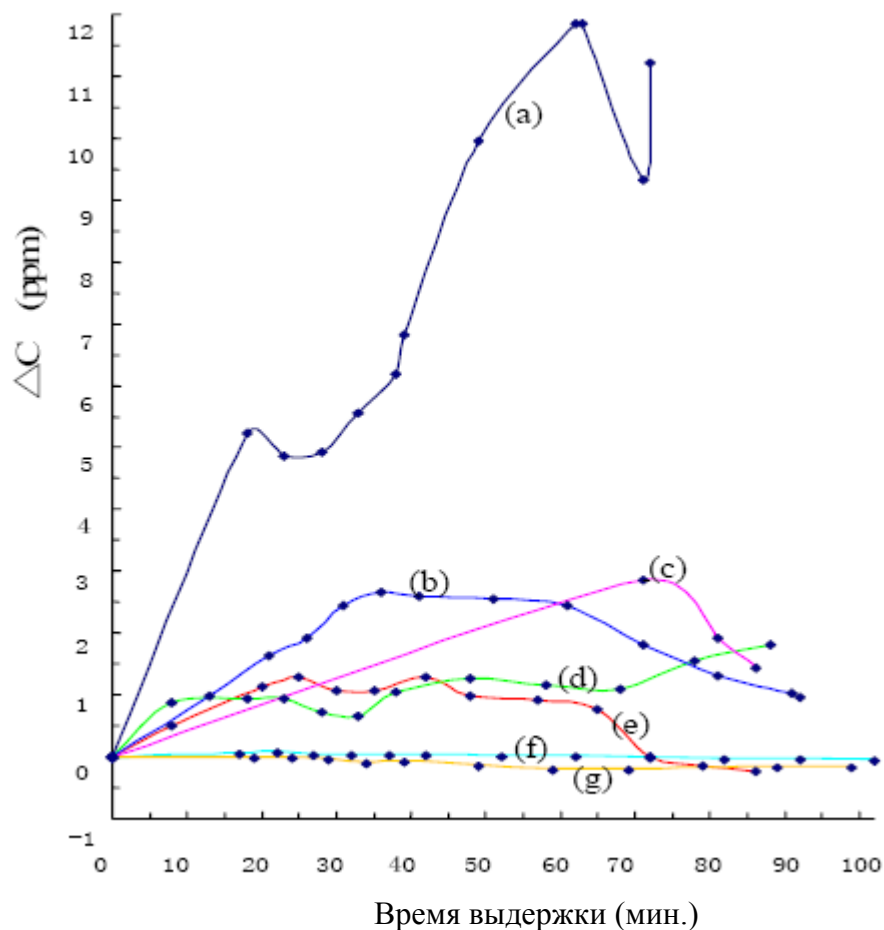
Можно видеть, что прирост углерода после улучшения свойств флюса был снижен на 3,8 ppm.

3) Огнеупоры для ковша, не содержащие углерод

На рис. 13 показано влияние качества огнеупоров на прирост углерода при выплавке сверхнизкоуглеродистой стали. Можно видеть, что влияние огнеупоров на прирост углерода вполне очевидно. Испытания показывают, что огнеупор на основе Al_2O_3-MgO , применяемый для защиты днища ковша, а также огнеупор на основе $MgO-Al_2O_3$, применяемый для защиты шлаковой линии ковша, не приводят к приросту углерода.

3. Комплексный прогресс в производстве чистой стали в Baosteel

На основе исследований технологии производства чистой стали на Baosteel были проведены комбинированные испытания, направленные на разработку методов производства IF-стали и стали для трубопроводов. Технологии для массового производства чистой IF-стали и стали для трубопроводов в компании Baosteel были успешно разработаны и внедрены. В табл. 3 показан средний показатель чистоты IF-стали и стали для трубопроводов в различные периоды.



- a – кирпич на основе пирофиллита-кремния и углерода
- b – кирпич на основе MgO-C для кислородного конвертера
- c – огнеупор на основе MgO-Al₂O₃-SiC
- d – кирпич на основе MgO-C для шлаковой линии в ковше
- e – кирпич на основе MgO-C с низким содержанием углерода
- f – огнеупор на основе Al₂O₃-MgO
- g – огнеупор на основе MgO-Al₂O₃

Рис. 13. Влияние огнеупоров на прирост углерода

Таблица 3. Средняя чистота IF-стали и стали для трубопроводов в различные периоды (ppm)

Год	Сталь для трубопроводов					IF-сталь		
	[S]	[P]	T[O]	[N]	[H]	[C]	[N]	T[O]
1996	32	134	35	47		50	24	50
1999	16	89	24	30	2	23	16	28
2003	9	54	16	30	1,5	16	15	19

Как видно из Таблицы 3, чистота IF-стали и стали для трубопроводов в компании Baosteel стабильно улучшается и достигает высокого международного уровня.

4. Заключение

- 1) Специалистами компании Baosteel были разработаны собственные производственные технологии выплавки чистой стали. Это позволило создать в компании прочный фундамент для производства высококачественной продукции и имеет высокую практическую ценность.
- 2) IF-сталь с $[C] \leq 20 \text{ppm}$, $[N] \leq 20 \text{ppm}$, $T[O] \leq 20 \text{ppm}$ и сталь для трубопроводов с $[S] \leq 10 \text{ppm}$, $[P] \leq 50 \text{ppm}$, $T[O] \leq 20 \text{ppm}$, $[N] \leq 30 \text{ppm}$, $[H] \leq 1,5 \text{ppm}$, разработанные в компании Baosteel, могут выпускаться в массовом производстве. Чистота обоих типов стали соответствует высоким международным стандартам.

Ссылки:

1. Fei H C, Zhang L F etc., The second International Conference on Continuous Casting of steel in developing country, Oct. 1997, 77-82
2. C.Marique etc., Ironmaking and Steelmaking, 1988, Vol.15, No.1, 38-42