Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

Allf

Метелкин Анатолий Алексеевич

# РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ КОМПЛЕКСНОЙ КОВШЕВОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА ПОСЛЕ ВЫПУСКА ИЗ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО АГРЕГАТА

2.6.2. Металлургия черных, цветных и редких металлов

# ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена на кафедре «Металлургия железа и сплавов» Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный консультант –	доктор технических наук, профессор, Шешуков Олег Юрьевич			
Официальные оппоненты:	Бигеев Вахит Абдрашитович, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», профессор кафедры металлургии и химических технологий;			
	Чуманов Илья Валерьевич, доктор технических наук, профессор, филиал ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» в г. Златоусте Челябинской области, заведующий кафедрой техники и технологии производства материалов;			
	Протопопов Евгений Валентинович, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный			

ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк Кемеровской области, профессор кафедры металлургии черных металлов и химической технологии.

Защита диссертации состоится «16» мая 2024 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.03.08 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=5716

Автореферат разослан «\_\_\_\_»\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Att

Шопперт Андрей Андреевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### Актуальность и степень разработанности темы исследования

В настоящее время металлургические предприятия заинтересованы в выпуске высокотехнологичной продукции с минимальными удельными затратами при максимальной производительности металлургических агрегатов.

Для обеспечения максимальной производительности сталеплавильных агрегатов было проведено разделение рафинировочных процессов. Окислительное рафинирование проводят в сталеплавильном агрегате, например, в кислородном конвертере или дуговой сталеплавильной печи, а дополнительное – в сталеразливочном ковше на участке внепечной или ковшевой обработки стали.

На обоих этапах при получении расплава с заданным химическим составом стремятся снизить удельные затраты.

В процессе окислительного рафинирования стремятся получить заданный химический состав в основном по таким элементам, как углерод и фосфор. Попутные элементы удаляются в зависимости от сродства к кислороду или по известным закономерностям (кремний удаляется до следов, а марганец на 70–80 % от первоначального содержания в шихте). Достаточно известное поведение примесей, удаляемых в сталеплавильной ванне, дает возможность спрогнозировать их остаточное содержание в расплаве после окончания окислительного рафинирования.

Совсем по-другому обстоят вопросы по удалению примесей на участке ковшевой обработки стали (КОС), т. к. многие задачи остаются нерешенными.

На металлургических предприятиях удаление таких элементов, как сера, водород и углерод (при процессе декарбонизации в циркуляционном вакууматоре) происходит до минимальных значений и является неуправляемым параметром технологии выплавки стали, что приводит к снижению стойкости футеровки металлургических агрегатов и увеличению затрачиваемых ресурсов на технологические операции.

Дополнительно необходимо учитывать, что удаление серы и газов происходит в разных металлургических агрегатах: сера удаляется в агрегате «ковш-печь» (АКП) путем перевода ее в шлак, а газы удаляются в вакууматорах ковшевого или циркуляционного типа.

Одним из показателей десульфурирующих свойств шлака является сульфидная емкость, которая определяется с помощью оптической основности ( $\Lambda$ ). В работах J.A. Daffy, M.D. Ingram было определено, что оптическая основность связана с электроотрицательностью по Л. Полингу и данный показатель возможно определить для любых непереходных металлов. Для переходных металлов оптическая основность была измерена экспериментально учеными D.J. Sosinsky и I.D. Sommerville с учетом известных значений сульфидных емкостей шлаков и является постоянной. В настоящее время определено, что  $Al_2O_3$  может менять свои химические характеристики и в зависимости от состава шлака проявлять как основные, так и кислотные

учитывается свойства, при расчете оптической ЧТО не основности и определении десульфурирующих характеристик шлаков, поэтому необходимо изучить вопрос по расчету C<sub>s</sub> с учетом изменяющихся свойств Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При определении рационального состава шлака, формируемого в сталеразливочном ковше, необходим комплексный подход, направленный не только на определение состава шлака, обладающего наилучшими десульфурирующими свойствами, но и минимальным агрессивным воздействием на футеровку агрегатов КОС (АКОС).

Циркуляционный вакууматор является важным металлургическим агрегатом в технологической цепочке обработки стали в АКОС. Основной задачей данного агрегата является комплексная обработка металлического расплава как вакуумом, так и инертным газом, с целью получения требуемого содержания водорода (менее 0,000,2 %) и в некоторых случаях ультранизкого содержания углерода (менее 0,002 %). Изучение вопросов по удалению данных элементов посвящены работы ведущих ученых-металлургов, таких как: Г. Кнюппель, Г.Н. Еланский, Д.Я. Поволоцкий, В.А. Кудрин, А.Ф. Вишкарев, А.М. Бигеев, В.А. Бигеев, А.И. Зайцев, А.Е. Семин и др. В основном изучение технологических процессов циркуляционного вакуумирования связано с описанием удаления примесей, через уравнение общего массопереноса расплава. Однако из литературных источников известно, что существуют несколько механизмов удаления газов в циркуляционном вакууматоре, зависящих как от конструкции вакуум-камеры, так и от технологических параметров вакуумирования стали. Соответственно, необходим комплексный подход, заключающийся в определении основного механизма дегазации, оценке влияния конструкции вакуум-камеры на данный механизм и подборе технологических параметров установки циркуляционного рациональных вакуумирования.

Таким образом, необходимо изучить вопросы удаления примесей на участке КОС с рациональными технологическими параметрами, обеспечивающими необходимый химический состав расплава при пониженном расходе материальных ресурсов.

**Цель** представленной работы – развитие технологических основ комплексной обработки расплава для достижения необходимого состава стали с рациональными технологическими параметрами на ее производство.

#### Задачи исследования:

- исследовать десульфурирующие свойства шлаков с целью достижения рациональных расходов шлакообразующих материалов при формировании шлака в АКП;

- изучить влияние шлака, формируемого в сталеразливочном ковше, на износ футеровки агрегатов КОС;

- исследовать механизмы удаления водорода и углерода из расплава при пониженном давлении в циркуляционном вакууматоре с целью достижения их

минимального содержания в расплаве и определения рациональных технологических параметров обработки стали в данном агрегате.

#### Научная новизна работы

1. Разработана методика оценки сульфидной емкости шлака, учитывающая взаимосвязь температуры и введенного параметра показателя основности в многокомпонентной системе CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-(FeO+MnO < 1,5 %), а также влияние оксидов, проявляющих основные, кислотные свойства и амфотерного оксида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2. На основе известного подхода создана методика оценки границы перехода шлака из гетерогенного в гомогенное состояние для оксидных систем, формируемых в АКП, при разных температурах с учетом насыщения по CaO и MgO.

3. Разработан новый подход к оценке влияния Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на десульфурирующие свойства шлаков, формируемых в АКП, в зависимости от расхода и соотношения различных раскислителей:

 – оценено влияние оксида алюминия на сульфидную емкость шлака в зависимости от состава и типа шлака (гомогенный или гетерогенный);

– с позиции ионной теории шлаков показано, что в гомогенных шлаках коэффициент взаимодействия оксида алюминия выше, чем в гетерогенных;

– показано, что при повышении содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаках, формируемых в АКП, данный оксид начинает проявлять кислотные свойства.

4. Установлен состав шлака, обладающий максимальной сульфидной емкостью и неагрессивный по отношению к футеровке агрегата, что позволило прогнозировать остаточное содержание серы в металле после обработки в АКП в зависимости от количества шлакообразующих материалов для групп марок сталей без использования CaF<sub>2</sub>.

5. На основе анализа механизмов дегазации металлических расплавов разработана методика подбора рациональных технологических параметров процесса вакуумирования и конструкций вакуум-камер.

6. Предложены основные механизмы удаления водорода и углерода (через образование газообразных продуктов раскисления) в циркуляционном вакууматоре – из глубины расплава в вакуум-камере и в пузырьки нейтрального впускной патрубок. Впервые подаваемого BO определено, что газа, в циркуляционном вакууматоре основным параметром, определяющим удаление водорода и углерода (при его содержании менее 0,003-0,006 %), является площадь контакта пузырьков нейтрального газа S<sub>пуз</sub>, подаваемого во впускной патрубок, с расплавом металла.

#### Теоретическая и практическая значимость исследования:

1. Определен состав шлака, обладающего рациональными рафинировочными свойствами: CaO – 53,0  $\pm$  0,5 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20,0  $\pm$  0,5 %; SiO<sub>2</sub> – 18,0  $\pm$  0,5 %; MgO – 8,0  $\pm$  0,5 %; (FeO + MnO) < 1,5 %. Формирование шлака с рекомендованным химическим составом позволило снизить расход

шлакообразующих материалов для групп марок сталей без использования CaF<sub>2</sub>, отдаваемых в сталеразливочный ковш. В период проведения испытаний (август-октябрь 2022 г.) в конвертерном цехе АО ЕВРАЗ НТМК расход шлакообразующих материалов был снижен на 7,5 % (с 8,0 до 7,4 кг/т стали) и улучшена степень десульфурации на 14 % по сравнению с серийными плавками («Акт промышленного внедрения по определению рационального состава шлаков и снижению расхода шлакообразующих материалов» от 28 декабря 2022 г). Стойкость футеровки агрегатов АКОС осталась без изменений.

2. Определены технологические и конструкционные параметры реальных металлургических агрегатов для обработки расплава вакуумом в зависимости от емкостей сталеразливочных ковшей 140–180 и 300–370 т.

3. Впервые определены технологические параметры обработки стали в циркуляционных вакууматорах различной емкости, обеспечивающих максимальное значение S<sub>пуз</sub> за счет рациональных значений скорости циркуляции расплава G, количества подаваемого газа Q и внутреннего диаметра впускного патрубка D<sub>U</sub>.

4. На основании предложенной методики разработаны рекомендации для определения рациональных расходов транспортирующего нейтрального газа в зависимости от конструкции впускного патрубка – одного из элементов вакуум-камеры, – позволяющие достигать содержание углерода в металле после вакуумирования менее 0,002 %.

5. Показано, что износ футеровки вакуум-камеры влияет на технологические параметры вакуумирования стали. При износе внутренней футеровки впускного патрубка изменяется его внутренний диаметр, что приводит к изменению параметра S<sub>пуз</sub> и, соответственно, технологии вакуумирования.

6. Разработана рациональная конструкция впускного патрубка – одного из элементов вакуум-камеры. Опытные вакуум-камеры с рекомендованными размерами футеровки показали повышение средней стойкости футеровки на 27 % с 116,09 до 147,57 плавок («Акт промышленного внедрения рациональной конструкции рабочей футеровки впускного патрубка 160-тонного циркуляционного вакууматора» от 28 декабря 2022 г.).

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач была совокупность методов, включающая использована определение технологических параметров шлаков (вязкость, наличие нерастворенных оксидов CaO и MgO) с помощью полимерной модели, определяющей структуру оксидного расплава, термодинамическое моделирование шпинелеобразования в системе «оксидный расплав – огнеупорное изделие». Также были применены программы, рентгенофазовый специальные компьютерные анализ. вычислительные системы и методы математической статистики.

6

Достоверность полученных результатов подтверждается:

1. Использованием сертифицированных современных физико-химических методик исследования и методов анализа, подтверждением полученных результатов и выводов, сходимостью теоретических и экспериментальных результатов, применением методов математической статистики для систематизации экспериментальных данных.

2. Стабильностью экспериментальных данных о повышении техникоэкономических показателей при формировании шлака в агрегате «ковш-печь». Предложенная технология прошла промышленное опробование и внедрена в конвертерном цехе АО ЕВРАЗ НТМК.

3. Получением требуемого содержания углерода при обработке расплава в циркуляционном вакууматоре. Технология прошла промышленное опробование в конвертерном цехе АО ЕВРАЗ НТМК.

4. Повышением времени эксплуатации циркуляционного вакууматора. Разработанная конструкция металлургического агрегата внедрена в конвертерном цехе АО ЕВРАЗ НТМК. Результаты подтверждаются утвержденными актами промышленного внедрения и актом промышленных испытаний.

#### Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты теоретических и экспериментальных исследований по обоснованию рационального состава гомогенного шлака, обладающего наилучшими десульфурирующими свойствами и минимальным агрессивным воздействием на футеровку АКОС.

2. Анализ условий перехода шлака из гомогенного в гетерогенное состояние, проведенный на основании расчета по полимерной модели (ПМ) в многокомпонентной системе CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-(FeO + MnO < 1,5 %).

3. Введение и обоснование применения параметра «показателя основности» в многокомпонентной системе CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-(FeO+MnO < 1,5 %), определение сульфидной емкости на его основе, учитывающего влияние оксидов, проявляющих основные, кислотные свойства, а также влияние амфотерного оксида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

4. Механизмы удаления водорода и углерода (через образование газообразных продуктов раскисления) в циркуляционном вакууматоре, а именно из глубины расплава в вакуум-камере и в пузырьки нейтрального газа, подаваемого во впускной патрубок.

5. Результаты исследований по определению зависимости между площадью контакта S<sub>пуз</sub>, скоростью циркуляции расплава G, количеством подаваемого газа Q и внутренним диаметром впускного патрубка D<sub>U</sub>.

6. Апробация полученных теоретических результатов на промышленных предприятиях и внедрение в технологическую цепочку производства стали на участке КОС.

результатов. Международные научные конференции Апробация «Физико-химические основы металлургических процессов» имени академика А.М. Самарина (25-28 ноября 2019 г., ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, Москва, 10-14 октября 2022 г., Выкса); XV, XVI и XVII Международные конгрессы сталеплавильщиков (15-19 октября 2018 г., Тула; 24-27 мая 2021 г., Г., Магнитогорск); Екатеринбург; 4–7 апреля 2023 Международная конференция «Чистая сталь: от руды до проката», Москва, 24–25 ноября 2020 г.

Личный вклад соискателя. Достигнутые результаты самостоятельно получены соискателем. В рамках описания проблемы, постановке целей и задач, а также при планировании, оценке и обобщении результатов теоретических и эмпирических исследований соискателю была отведена основная роль. Соискатель сформулировал, обосновал и реализовал положения комплексного подхода к ковшевой обработке расплава, подтверждающего научную новизну диссертации. Подготовил научные публикации и патенты.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 30 работ, из них 16 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в том числе 14 в журналах, индексируемых в международной базе Scopus и Web of Science (WoS); 3 монографии в соавторстве; получено 2 патента РФ на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 379 отечественных и зарубежных источников, 10 приложений. Материалы диссертации изложены на 330 страницах машинописного текста, содержат 70 рисунков и 39 таблиц.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана оценка состояния решаемой проблемы, обоснована актуальность темы диссертационного исследования, определены цель и задачи работы.

В первой главе представлен подробный аналитический обзор по теме диссертации, по результатам которого, обоснована цель и поставлены задачи исследования.

Показана необходимость исследования десульфурирущих свойств шлаков с целью достижения рациональных расходов шлакообразующих материалов. Для обеспечения эффективной десульфурации необходим жидкоподвижный и гомогенный шлак, обладающий минимальным агрессивным воздействием на футеровку АКОС и АКП. Поэтому необходимо определить границы гомогенизации шлака в зависимости от его химического состава, наводимого в АКОС и АКП, а также исследовать механизмы удаления водорода и углерода из расплава при пониженном давлении в циркуляционном вакууматоре с целью определения рациональных технологических параметров обработки стали в данном металлургическом агрегате.

**Во второй главе** рассмотрены вопросы определения рационального состава шлаков, формируемых в АКОС, обладающих наилучшими рафинировочными свойствами.

Распределение серы между шлаком и металлом (по литературным данным [Бурмасов, С. П. Анализ массообменных процессов при ковшевом рафинировании стали в условиях газового перемешивания / С. П. Бурмасов, А. Г. Гудов, Ю. Г. Ярошенко [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2015. – Т. 58. – № 9. – С. 638–644.]) определяется по формуле (1).

$$L_{s}^{*} = \frac{(s)}{[s]} = C_{s} \cdot \gamma_{[s]} \cdot \frac{1}{p_{\{O^{2}\}}^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{1}{K_{[s]}}, \qquad (1)$$

где C<sub>s</sub> – сульфидная емкость шлака;  $\gamma_{[s]}$  – коэффициент активности серы в металле;  $p_{\{o^2\}}$  – окислительный потенциал среды;  $K_{[s]}$  – константа равновесия реакции растворения серы в металле.

Параметры  $\gamma_{[s]}$ ,  $p_{\{o^2\}}$ ,  $K_{[s]}$  – хорошо изучены в литературных источниках.

С<sub>s</sub> – сульфидная емкость зависит от температуры и состава шлака. Данный критерий определяется через оптическую основность Λ. Была определена формула расчета C<sub>s</sub> с использованием оптической основности, формула (2).

$$\lg C_{s} = 14, 3 \cdot \Lambda - 7, 01 - \frac{9908, 1}{T}$$
(2)

По расчетным данным, в интервале температур от 1400 до 1650 °C и при оптической основности  $\Lambda$  не более 0,75 погрешность формулы (2) не превышает 6 %.

В качестве критерия основности оксидных расплавов наиболее часто используют именно оптическую основность, которая характеризует способность анионов кислорода, присутствующих в шлаке, отдавать свои электроны ионам-акцепторам (зондовым ионам).

Оптическая основность определена, как правило, для чистых оксидов. Однако если рассматривать металлургический шлак как многокомпонентную систему, то в его состав входят различные оксиды, в том числе и амфотерные. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является амфотерным оксидом, поэтому он может проявлять как основные, так и кислотные свойства в зависимости от состава шлака.

Необходимо отметить, что рафинировочные свойства шлаков определяются наличием «свободных» анионов кислорода (O<sup>2-</sup>). В шлаке, формируемом в АКП, присутствуют оксиды, которые являются источниками «O<sup>2-</sup>» (CaO и MgO) и оксиды, которые их поглощают (SiO<sub>2</sub>) путем образования

 ${
m SiO}_4^{4-}$ . Дополнительно в шлаке присутствует амфотерный оксид  ${
m Al}_2{
m O}_3$ , который, как показали лабораторные исследования, может проявлять как основные, так и кислотные свойства. Поэтому с позиции ионного строения шлаков было предложено вместо оптической основности  $\Lambda$  в формуле (2) использовать показатель основности  $\Lambda^*$ . Введенный показатель основности  $\Lambda^*$  определяется по формуле (3) и учитывает влияние основных и кислотных оксидов на наличие «свободных» анионов кислорода, а также поведение амфотерного оксида  ${
m Al}_2{
m O}_3$  в зависимости от состава шлака.

$$\Lambda^{*} = \sum_{i=1}^{n} (\Lambda_{i}^{*} \cdot X_{i})_{OCH} - \sum_{i=1}^{n} (\Lambda_{i}^{*} \cdot X_{i})_{KHC} + Y_{Al_{2}O_{3}} \cdot X_{Al_{2}O_{3}},$$
(3)

 $\Lambda^*_i$  – коэффициент взаимодействия где связанный оксида, с электроотрицательностью элементов по Полингу («коэффициент взаимодействия»); X<sub>i</sub> – мольная доля оксида, присутствующего в расплаве доля»);  $\sum_{i=1}^{n} (\Lambda_{i}^{*} \cdot X_{i})_{OCH}$  сумма произведений («мольная «коэффициента взаимодействия» с «мольной долей» основных оксидов, учитывающая наличие кислорода;  $\sum_{i=1}^{n} (\Lambda_{i}^{*} \cdot X_{i})_{KUC}$  — сумма произведений «свободных» анионов «коэффициента взаимодействия» с «мольной долей» кислотных оксидов, анионов учитывающая поглощение «свободных» кислорода;  $Y_{Al_2O_2}$ коэффициент, учитывающий взаимодействие ионов алюминия co «свободными» анионами кислорода, показывающий влияние Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на десульфурирующие свойства шлаков в зависимости от химического состава («коэффициент взаимодействия»); X<sub>Al,O3</sub> – мольная доля оксида алюминия в шлаке.

Для определения «коэффициента взаимодействия»  $Y_{Al_2O_3}$  на металлургических заводах были проанализированы шлаки промышленных плавок с известными значениями  $\gamma_{[s]}$ ,  $p_{\{O^2\}}$ ,  $K_{[s]}$  и  $L_S$ , на основании которых по формулам (2) и (3) было определено изменение  $Y_{Al_2O_3}$  в зависимости от содержания  $Al_2O_3$  в гомогенной фазе шлака (рис. 1).

При определении «коэффициента взаимодействия» Y<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> был выведен дополнительный параметр, а именно наличие или отсутствие в шлаках нерастворенных частиц CaO и/или MgO. Для этого анализируемые шлаки были разделены на две группы по типу их формирования (гомогенные или гетерогенные). Условием гомогенности шлаков является отсутствие нерастворенных частиц CaO и MgO. Определение данного условия проводили с использованием полимерной модели (ПМ) строения шлаков, разработанной в УрФУ и усовершенствованной в ИМЕТ УрО РАН.

10



 гомогенный и Гетерогенный шлак в АКП при раскислении Al+CaC<sub>2</sub>;
 гомогенный и гетерогенный шлак в АКП при раскислении Al
 Рисунок 1 – Зависимость «коэффициента взаимодействия» Y<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> от типа шлака (гомогенный/гетерогенный) и содержания в нем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что шлаки, полностью состоящие из гомогенной фазы, обладают повышенным «коэффициентом взаимодействия»  $Y_{Al_2O_3}$ . Данный факт может быть объяснен тем, что в шлаках данного типа присутствует дефицит основного оксида CaO (основной источник «свободных» анионов кислорода), и в данных условиях  $Al_2O_3$  начинает проявлять более основные свойства, чем кислотные. Таким образом, гомогенные шлаки обладают повышенной сульфидной емкостью из-за повышенного «коэффициента взаимодействия» оксида алюминия. С позиции ионной теории шлаков это можно объяснить так, что при дефиците «свободных» анионов кислорода возрастает вероятность встраивания  $AlO_4^{5-}$  в цепочки кремнекислородных комплексов  $SiO_4^{4-}$ , тем самым исключая дополнительное поглощение « $O^{2-}$ » элементами комплексообразователями.

Учитывая, что  $Y_{Al_2O_3}$  отличается в гомогенных и гетерогенных шлаках, необходимо определить его изменение для каждого типа шлака. Для гетерогенных шлаков изменение  $Y_{Al_2O_3}$  в зависимости от содержания в шлаке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлено на рис. 2.





Из данных, представленных на рис. 2, видно, что при высоком содержании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> «коэффициент взаимодействия» снижается, и данный оксид начинает проявлять свойства, характерные для кислотных оксидов, что десульфурирующих свойств приводит к снижению шлака. Отличие в изменении удалов, в шлаках с различных предприятий связано с технологией раскисления расплава после выпуска из сталеплавильного агрегата. На одном из предприятий расплав раскисляют по технологии CaC<sub>2</sub> + Al при среднем расходе карбида кальция 0,78 и алюминия 0,85 кг/т стали, на другом металл раскисляют только алюминием с расходом 2,25–2,50 кг/т стали. Поэтому необходимо определить изменение «коэффициента взаимодействия» по различным технологиям раскисления стали.

Используя статистическое уравнение, представленное в правой части рис. 2 и учитывающее технологию раскисления стали Al (расход 2,25–2,5 кг/т стали), определим изменение Y<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> в зависимости от содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гомогенной составляющей гетерогенного шлака по формуле (4).

$$Y_{A_2O_3}^{\Gamma \text{erepoAl}} = -0,0375 \cdot (Al_2O_3) + 1,7792, \qquad (4)$$

где Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – содержание глинозема в гомогенной составляющей гетерогенного металлургического шлака, %.

Коэффициент детерминации R<sup>2</sup> уравнения (4) составляет 0,67 (рис. 2), что является достаточно высокой достоверностью прогнозируемых результатов.

Объединив уравнения (3) и (4), рассчитаем показатель основности гетерогенного шлака с учетом технологии раскисления стали Al по формуле (5).

$$\Lambda_{\Gamma e repoAl}^{*} = \sum_{i=1}^{n} (\Lambda_{i}^{*} \cdot X_{i})_{OCH} - \sum_{i=1}^{n} (\Lambda_{i}^{*} \cdot X_{i})_{KUC} + (-0.0375 \cdot (Al_{2}O_{3}) + 1.7792) \cdot X_{Al_{2}O_{3}}$$
(5)

Дополнительно, используя статистическое уравнение, представленное в левой части рис. 2 и учитывающее технологию раскисления стали комплексным раскислителем  $CaC_2 + Al$  (средний расход карбида кальция 0,78 и алюминия 0,85 кг/т стали), определим изменение  $Y_{Al_2O_3}$  в зависимости от содержания  $Al_2O_3$  в гомогенной составляющей гетерогенного шлака по формуле (6)

$$Y_{A_{2}O_{3}}^{\Gamma e repo CaC_{2}+AI} = -0,0666 \cdot (AI_{2}O_{3}) + 1,9387,$$
(6)

Коэффициент детерминации R<sup>2</sup> уравнения (6) составляет 0,82 (рис. 2), что является достаточно высокой достоверностью прогнозируемых результатов.

Объединив уравнения (3) и (6), рассчитаем показатель основности гетерогенного шлака с учетом технологии раскисления стали  $CaC_2 + Al$  по формуле (7).

$$\Lambda_{\Gamma e repo CaC_2 + Al}^* = \sum_{i=1}^{n} (\Lambda_i^* \cdot X_i)_{OCH} - \sum_{i=1}^{n} (\Lambda_i^* \cdot X_i)_{KUC} + (-0,0666 \cdot (Al_2O_3) + 1,9387) \cdot X_{Al_2O_3}$$
(7)

Для гомогенных шлаков изменение  $Y_{Al_2O_3}$  в зависимости от содержания в шлаке  $Al_2O_3$  представлено на рис. 3.



Рисунок 3 – Зависимость изменения «коэффициента взаимодействия» Y<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гомогенном шлаке и различными технологиями раскисления стали</sub>

Используя статистическое уравнение, представленное в правой части рис. 3 и учитывающее технологию раскисления стали Al (расход 2,25–2,50 кг/т стали), определим изменение Y<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> в зависимости от содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гомогенном шлаке по формуле (8).

$$Y_{\text{Abo}}^{\text{FomoAl}} = -0,0505 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) + 2,2409,$$
(8)

где Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – содержание глинозема в гомогенном шлаке, %.

Коэффициент детерминации R<sup>2</sup> уравнения (8) составляет 0,57 (рис. 3), что является достаточно высокой достоверностью прогнозируемых результатов.

Объединив уравнения (3) и (8), рассчитаем показатель основности гомогенного шлака с учетом технологии раскисления стали Al по формуле (9).

$$\Lambda^*_{\Gamma_{OMO\ Al}} = \sum_{i=l}^n (\Lambda^*_i X_i)_{OCH} - \sum_{i=l}^n (\Lambda^*_i \cdot X_i)_{KUC} + (-0,0505 \cdot (Al_2O_3) + 2,2409) \cdot X_{Al_2O_3}$$
(9)

Дополнительно, используя статистическое уравнение, представленное в левой части рис. 3 и учитывающее технологию раскисления стали комплексным раскислителем  $CaC_2 + Al$  (средний расход карбида кальция 0,78 и алюминия 0,85 кг/т стали), определим изменение  $Y_{Al_2O_3}$  в зависимости от содержания  $Al_2O_3$  гомогенного шлака по формуле (10):

$$Y_{Al_{2}O_{3}}^{\Gamma_{0MO}CaC_{2}+Al} = -0,0598 \cdot (Al_{2}O_{3}) + 2,1491, \qquad (10)$$

Коэффициент детерминации R<sup>2</sup> уравнения (10) составляет 0,54 (рис. 3), что является достаточно высокой достоверностью прогнозируемых результатов.

Объединив уравнения (3) и (10), рассчитаем показатель основности гетерогенного шлака с учетом технологии раскисления стали CaC<sub>2</sub> + Al по формуле (11).

$$\Lambda^{*}_{\Gamma_{OMO \ CaC_{2}+Al}} = \sum_{i=l}^{n} (\Lambda^{*}_{i} \cdot X_{i})_{OCH} - \sum_{i=l}^{n} (\Lambda^{*-}_{i} \cdot X_{i})_{KHC} + (-0,0598 \cdot (Al_{2}O_{3}) + 2,1491) \cdot X_{Al_{2}O_{3}}$$
(11)

Дополнительной задачей было определение условий растворения CaO и MgO в зависимости от состава шлака, формируемого в АКОС. Определение нерастворенных оксидов CaO и MgO, содержащихся в шлаке, также как и тип шлака (гомогенный/гетерогенный), проводили с использованием полимерной модели (ПМ) строения шлаков, разработанной в УрФУ и усовершенствованной в ИМЕТ УрО РАН. Полученные результаты для температуры 1585 °C представлены в табл. 1.

Оксид	Массовая доля, %								
								Рациональный	
№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	состав шлака	
CaO	54,0	53,0	51,9	51,1	50,0	48,3	47,0	49,0–53,3	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,7	18,9	22,3	24,7	28,5	33,8	38,0	21,0-30,0	
SiO <sub>2</sub>	20,3	18,0	15,5	13,8	11,2	7,4	4,5	11,0–16,0	
MgO	9,2	9,2	9,3	9,3	9,4	9,4	9,5	7,5–8,0	
FeO+MnO	0,8	0,9	1,0	1,1	0,9	1,1	1,0	< 1,0	

Таблица 1 – Составы шлаков при температуре 1585 °C

Также были теоретически рассчитаны границы перехода шлака из гетерогенного в гомогенное состояние для химического состава CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-(FeO+MnO < 1,5) в диапазоне температур 1540–1660 °C.

Используя данные, представленные в табл. 1, и формулы (2)-(7), была определена сульфидная емкость гетерогенных шлаков И коэффициент раскисленных распределения серы сталей, различным для по  $L_s^*$ технологическим цепочкам (рис. 4). Определены составы шлаков, обладающие максимальными десульфурирующими свойствами: CaO – 49,6 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 29,7 %; SiO<sub>2</sub> – 10,3%; MgO – 9,4 %; FeO+MnO < 1,5 % (раскисление Al), CaO – 53,3 %;  $Al_2O_3 - 17,8$  %; SiO<sub>2</sub> - 18,8%; MgO - 9,2 %; FeO+MnO < 1,5 % (раскисление  $CaC_2+Al$ ).



 а – раскисление AI; б – раскисление CaC<sub>2</sub>+AI
 Рисунок 4 – Расчетные показатели коэффициента распределения серы между металлом и гетерогенным шлаком

Используя данные, представленные в табл. 1, и формулы (2), (3), (8)–(11), была определена сульфидная емкость гомогенных шлаков и коэффициент распределения серы  $L_s^*$  для сталей, раскисленных по различным технологическим цепочкам (рис. 5). Определены составы шлаков, обладающие максимальными десульфурирующими свойствами: CaO – 50,4 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 27,2 %; SiO<sub>2</sub> – 12,1%; MgO – 9,3 %; FeO+MnO < 1,5 % (раскисление Al), CaO – 51,9 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 22,3 %; SiO<sub>2</sub> – 15,5; MgO – 9,3 %; FeO+MnO < 1,5 % (раскисление CaC<sub>2</sub>+Al).



*a* – раскисление Al; *б* – раскисление CaC<sub>2</sub>+Al
 Рисунок 5 – Расчетные показатели коэффициента распределения серы между металлом и гомогенным шлаком

Определив состав шлака с максимальными десульфурирующими свойствами, оценили его влияние на магнезиальную футеровку агрегатов АКОС, т. к. стойкость футеровки АКОС влияет на себестоимость выплавляемой стали.

Сравнительный анализ износа футеровки и состава шлака, используемого для обработки металла, показал, что при различном содержании MgO в шлаке изменяется и скорость износа огнеупорных изделий (рис. 6).



Рисунок 6 – Зависимость удельного износа футеровки стальковшей от насыщения шлаков по содержанию MgO

Из данных, представленных на рис. 6, видно, что минимальный износ наблюдался в сталеразливочных ковшах, где содержание MgO в шлаке находилось в интервале от 7,5 до 9,0 %. При этом из расчетных данных установлено, что содержание оксида магния, при котором происходит насыщение шлака в условиях участка ковшевой обработки стали, где проводились замеры остаточной толщины огнеупорных изделий, составляет от 8,50 до 9,05 %. Таким образом, при выплавке сталей минимальный износ футеровки наблюдался на тех сталеплавильных ковшах участка ковшевой обработки стали, в которых использовались шлаки, близкие к насыщению по MgO. Повышенный удельный износ огнеупорных изделий при содержании MgO более 9,0 % может быть объяснен повышенным износом футеровки необходимых технологических операций, вследствие таких как ввод сталеразливочного ковша с полной или частичной заменой футеровки.

Для достижения точного содержания MgO в шлаке исследовали температурный режим в АКП. Во время нагрева металла происходит и перегрев шлака. Соответственно, предел насыщения шлака по MgO повышается, что приводит к дополнительному переходу оксида магния из футеровки сталеразливочного ковша в шлак. После окончания нагрева происходит уравнивание температуры металла и шлака за счет охлаждения последнего, отчего предел насыщения шлака по MgO снижается, а перешедший из футеровки избыточный MgO выделяется в твердом состоянии из шлакового расплава, т.е. шлак становится гетерогенным.

С целью уточнения поведения MgO в шлаке были проведены замеры температуры металла и шлака в различные периоды обработки расплава. Было определено, что во время нагрева металла перегрев шлака над расплавом составляет более 50 град. По окончании нагрева температура металла и шлака выравнивалась в течение 5 мин. (рис. 7).



1 – температура шлака; 2 – температура металла Рисунок 7 – Температурный режим нагрева шлака и металла в АКП

На основании проведенных замеров и данных, представленных на рис. 7, были рассчитаны границы насыщения шлака по MgO в период нагрева металла. Показано, что в период нагрева предел насыщения MgO повышается до значений 9,5–10,0 %. Таким образом, при формировании шлака необходимо учитывать повышение предела насыщения по MgO в период нагрева шлака, который переходит в гетерогенное состояние после завершения нагрева.

Полученные данные по температурным замерам и расчетным значениям предела насыщения шлака по MgO показали, что для насыщения шлака при температуре окончания обработки стали необходимо скорректировать целевое содержание MgO в шлаке на уровне 7,5–8,0 %.

Дополнительно возможно повысить стойкость огнеупорных изделий за счет образования защитного покрытия, формируемого из шлака, при понижении уровня металла во время разливки на МНЛЗ.

Возможность образования защитного покрытия зависит от свойств как самого гарнисажа, так и от свойств применяемых огнеупорных изделий. Вероятность отложения новой фазы увеличивается, если оба вещества кристаллизуются в одинаковой сингонии и имеют равные или кратные параметры решетки.

Одними из составляющих огнеупорных изделий, применяемых в футеровке стальковша и вакуум-камеры, являются шпинели MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поэтому рассмотрена возможность выделения из шлакового расплава шпинели MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, осаждающаяся на футеровке металлургических агрегатов и способствующая созданию защитного гарнисажа, препятствующего интенсивной пропитке огнеупоров шлаком.

Расчет шпинелеобразования  $MgO \cdot Al_2O_3$  для различных составов шлаков выполнили с помощью теории совершенных ионных растворов. Показано, что выделение шпинели в защитном гарнисаже происходит при содержании оксида алюминия более 15% и оксида магния более 6,5%. Для проверки теоретических расчетов был отобран шлак с последней перед постановкой сталеразливочного ковша на холодный ремонт плавки, состав которого следующий (основные компоненты): 53,9% СаO; 21,4% SiO<sub>2</sub>; 15,6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6,4% MgO. Проведен рентгенофазовый анализ в области перехода «шлакогнеупорное изделие» методом послойного снятия с поверхности огнеупора, на которой происходило взаимодействие шлака и самого огнеупора. Результаты съемки и расшифровки, а также количественная оценка присутствующих фаз представлены на рис. 8.

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что с повышением содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивается возможность образования тугоплавкой шпинели в защитном слое гарнисажа. Толщина образования фаз, содержащих шпинель, может достигать более 1 мм. Причем содержание шпинели в гарнисаже больше, чем в слое огнеупора. Различается содержание глинозема и углерода и т.д., т.е. шпинель выделялась в гарнисаж из шлака. Следовательно, гарнисаж шлакового происхождения. Таким образом, для образования защитного гарнисажа, содержащего шпинель, необходимо повышать

18

содержание в шлаке MgO к значениям, близким к насыщению, и  $Al_2O_3$  более 15 %.



1 – 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – β-2CaO·SiO<sub>2</sub>; 3 – MgO; 4 – MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 5 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
 6 – С (графит); более темным участком представлен защитный гарнисаж Рисунок 8 – Изменение фазового состава огнеупорной футеровки и шлака при удалении от рабочей поверхности огнеупора

второй Теоретические положения, изложенные BO главе, были подтверждены при проведении опытных плавок в 2022 году на АО ЕВРАЗ НТМК в рамках проекта «Цифровой помощник сталевара». Данный проект был направлен на оптимизацию расхода шлакообразующих материалов, отдаваемых АКП формировании высокоосновного, в при жидкоподвижного рафинировочного шлака в сталеразливочном ковше. Для определения рационального шлака, обладающего состава максимальными рафинировочными свойствами, был использован показатель сульфидной емкости шлаков C<sub>s</sub>, который оценивали по формуле (2) и показатель основности, который рассчитывали по формуле (3). На основании проведенных исследований был определен состав шлака, обладающий рациональными рафинировочными свойствами (CaO - 53,0 ± 0,5 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 20,0 ± 0,5 %;  $SiO_2 - 18,0 \pm 0.5$  %; MgO  $- 8,0 \pm 0.5$  %; (FeO + MnO) < 1.5 %).

Формирование десульфурирующего шлака позволило снизить расход шлакообразующих материалов, отдаваемых в сталеразливочный ковш. В период проведения испытаний (август-октябрь 2022 г.) расход шлакообразующих материалов был снижен на 7,5 % (с 8,0 до 7,4 кг/т стали) и улучшена десульфурация расплава на 14 % по сравнению с серийными

19

плавками. Стойкость футеровки агрегатов АКОС осталась без изменений. Полученные результаты подтверждены Актом промышленного внедрения.

**В третьей главе** представлены результаты исследования основных механизмов удаления водорода, а также и углерода как элемента, образующего газообразные продукты раскисления {CO} в циркуляционном вакууматоре.

В вакууматоре циркуляционного типа реализуются несколько механизмов дегазации (рис. 9).



Рисунок 9 – Механизмы удаления водорода и {CO} в циркуляционном вакууматоре

Например, вакуумные насосы обеспечивают давление в вакуум-камере способствует 100 Пa, что непосредственному переходу менее газов с поверхности расплава в рабочее пространство металлургического агрегата (первый механизм). Дополнительно низкое остаточное давление в вакуумкамере способствует образованию пузырьков газа в глубине расплава и интенсивному удалению требуемых элементов (второй механизм). Для обеспечения циркуляции металла во впускной патрубок установки RH подается транспортирующий газ аргон, который также принимает участие в удалении примесей путем перехода водорода и {СО} в пузырьки нейтрального газа (четвертый механизм). Также необходимо учитывать, что удаление примесей возможно за счет образования пузырьков газа на поверхности футеровки (третий механизм).

Теоретические расчеты удаления газов из расплава в вакуум-камере показали, что скорость удаления газа по четвертому механизму на порядок

выше, чем по первому и третьему. Таким образом, можно считать, что основными механизмами удаления газов являются второй и четвертый, поэтому необходимо было определить, какой из них является преобладающим.

Удаление водорода в циркуляционном вакууматоре за счет образования пузырьков газа в глубине расплава и дальнейшего их всплытия к поверхности металла определили следующим образом.

Для решения данной задачи необходимо знать скорость всплывания образовавшихся пузырьков газа, которая зависит от их диаметра. Для расчета скорости всплывания пузырьков газа при их диаметре от 0,0075 до 0,020 м (по литературным данным [Гизатулин, Р.А. Внепечные и ковшевые процессы обработки стали : учебное пособие для вузов / Р.А. Гизатулин, В.И. Дмитриенко. – Новокузнецк : СибГИУ, 2006. – 181 с.]) можно использовать следующую формулу (12):

$$Wn = \left(g \cdot r_{k} + \frac{\delta}{\rho_{\star} \cdot r_{k}}\right)^{\frac{1}{2}}, M/c , \qquad (12)$$

где r<sub>k</sub> – радиус всплывающего пузыря, м; δ – величина межфазного натяжения, для жидкого металла принимаем 1,85 Дж/м<sup>2</sup>.

По литературным данным, скорость всплывания пузырей газа в зависимости от глубины их зарождения находится в диапазоне от 0,318 до 0,500 м/с.

Удаление водорода в циркуляционном вакууматоре (по литературным данным [Кнюппель, Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Основы и технология ковшовой металлургии / Г. Кнюппель. – Москва : Металлургия, 1984. – 414 с.]) описывается уравнением (13).

$$\frac{\left(\mathbf{c}_{\rm E}^{(t)} - \mathbf{c}_{\rm p}\right)}{\left(\mathbf{c}_{\rm E}^{(0)} - \mathbf{c}_{\rm p}\right)} = e^{-\beta \cdot t}.$$
(13)

Тогда, конечное содержание водорода  $c_{E}^{(t)}$  будет равно (14)

$$\mathbf{c}_{\mathrm{E}}^{(\mathrm{t})} = \mathbf{c}_{\mathrm{p}} + \left(\mathbf{c}_{\mathrm{E}}^{(0)} - \mathbf{c}_{\mathrm{p}}\right) \cdot \mathbf{e}^{-\beta \cdot \mathrm{t}}, \qquad (14)$$

где  $c_E^{(t)}$  – концентрация газа в металле, втекающем в вакуумную камеру в момент времени t = t, ppm;  $c_E^{(0)}$  – концентрация газа в металле, втекающем в вакуумную камеру в момент времени t = 0, ppm;  $c_p$  – равновесная концентрация газа в металле в вакуум-камере, ppm; t – время обработки металла, c;

Параметр  $\beta$  (по литературным данным [Кнюппель, Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Основы и технология ковшовой металлургии /

Г. Кнюппель. – Москва : Металлургия, 1984. – 414 с.]) определяется по уравнению (15):

$$\beta = \left[ \left( \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{V}^*} - 1 \right) \cdot \left( \frac{\mathbf{V}^*}{\mathbf{V}} + \frac{\mathbf{V}^*}{\mathbf{\kappa}^* \cdot \mathbf{F}^*} \right) \right]^{-1}, \tag{15}$$

где V – объем металла в сталеразливочном ковше, т; V<sup>\*</sup> – объем металла, находящегося в вакуумной камере, т;  $\dot{V}$  – объем металла, протекающего в единицу времени, т;  $\kappa^*$  – коэффициент массопереноса, см/с; F<sup>\*</sup> – поверхность дегазации порций металла, см<sup>2</sup>.

Следует отметить, что V существенно зависит от текущего содержания водорода, т.е. при снижении содержания водорода объем металла, в котором происходит зарождение пузырьков газа, будет уменьшаться. Данное обстоятельство необходимо учитывать при расчетах.

Уравнение (15) можно применить для расчета дегазации с поверхности расплава (за счет образования пузырьков газа) в вакуум-камере. Для преобразования данной формулы необходимо учесть, что объем металла, протекающего в единицу времени, будет соответствовать объему расплава металла, из объема которого происходит удаление водорода в вакуум-камере.

Рассчитали параметры дегазации с учетом конструкции вакуум-камеры при следующих параметрах:

V – объем металла в сталеразливочном ковше равен 320 т;

V\* – объем металла, находящегося в вакуумной камере, 32 т;

 $\frac{V^{*}}{r^{*}_{*},F^{*}}$  – примем равным 10 ед. (по литературным данным).

Определили объем стали, в глубине которой происходит зарождение и удаление водорода в вакуум-камере. Данный показатель зависит от глубины зарождения пузырьков газа и площади поверхности расплава в вакуум-камере.

Если внутренний диаметр рабочей футеровки равен 2,554 м, тогда площадь поверхности равна 5,112 м<sup>2</sup>.

Дополнительно при расчетах необходимо учитывать соотношение скоростей движения металла и скорости всплывания пузырьков газа. Скорость движения расплава значительно выше скорости всплывания пузырьков газа, соответственно, глубина всплытия пузырьков газа будет меньше, чем в спокойном состоянии металла.

Начальная концентрация водорода в металле составляет 6 ppm. Период расчетного времени вакуумирования примем равным 2 мин или 120 с. Рассчитанные технологические параметры подставим в уравнения (14) и (15):

$$\beta = \left[ \left( \frac{V}{V^*} - 1 \right) \cdot \left( \frac{V^*}{V} + \frac{V^*}{\kappa^* \cdot F^*} \right) \right]^{-1} = \left[ \left( \frac{320}{32} - 1 \right) \cdot \left( \frac{32}{0,24} + 10 \right) \right]^{-1} = 0,78 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{\rm E}^{(t)} = c_{\rm p} + (c_{\rm E}^{0} - c_{\rm p}) \cdot e^{-\beta \cdot t} = 0,64 + (6 - 0,64) \cdot 2,72^{-0,7810^{-3} \cdot 120} = 5,5 \text{ ppm}$$

Расчетные показатели удаления водорода за счет образования и всплытия пузырьков в металлургическом агрегате представлены в табл. 2.

зарождения пузырьков газа в глубине расплава в вакуум-камере							
Содержание	Время	(+)	Koodhuuuaua	Поверхностный объем			
водорода в	обработки,	$\mathbf{C}_{\mathbf{F}}^{(t)}$	коэффициент в	металла, из которого			
металле, ррт	с	L	þ	удаляется водород, т			
6	120	5,5	0,00072	0,24			
5,5	120	5,1	0,00066	0,21			
5,1	120	4,8	0,00058	0,18			
4,8	120	4,6	0,00052	0,16			
4,6	120	4,4	0,00046	0,14			
4,4	120	4,2	0,00042	0,13			
4,2	120	4,0	0,00039	0,12			
4,0	120	3,9	0,00035	0,10			
3,9	120	3,8	0,00033	0,10			
3,8	120	3,7	0,00031	0,098			
3,7	120	3,6	0,00029	0,092			
3,6	120	3,5	0,00027	0,086			
3,5	120	3,41	0,00025	0,080			
3,4	120	3,4	0	0			
3,4	120	3,4	0	0			
3,4	120	3,4	0	0			

Таблица 2 — Расчетные показатели удаления водорода по механизму зарождения пузырьков газа в глубине расплава в вакуум-камере

Общее удаление водорода в циркуляционном вакууматоре (по литературным данным) можно определить по уравнению (16).

$$[H]_{t} = ([H]_{0} - [H]_{p}) \cdot 10^{-0.227n} + [H]_{p}, \qquad (16)$$

где  $[H]_t$  – конечное содержание водорода через время t;  $[H]_p$  – равновесное содержание водорода при P = 70,0 Па (остаточное давление в вакуум-камере);  $[H]_p = 0,64 \ ppm$ ;  $[H]_0$  – начальное содержание водорода до обработки; n – кратность циркуляции, данный параметр определяется уравнением (17).

$$n = \frac{G \cdot t}{M} \tag{17}$$

где G – количество металла, поступающего в вакуум-камеру (скорость массопереноса), т/мин; t – время обработки, мин; М – масса металла в сталеразливочном ковше, т.

Известно, что удаление водорода зависит от скорости массопереноса металла во впускном патрубке вакуум-камеры G. Для условий обработки стали

в 160-тонном циркуляционном вакууматоре (по данным Kiyoo Ono, Minoru Yanagida и др.) показатель G соответствует 80 т/мин. Тогда, используя формулы (16) и (17), определим изменение содержания водорода в расплаве в зависимости от времени обработки. Полученные результаты в сравнении с удалением водорода через образование пузырьков газа представлены на рис. 10.



Время вакуумирования, мин

1 – удаление водорода из глубины металла в вакуум-камере

за счет образования пузырьков газа; 2 – общее удаление водорода Рисунок 10 – Общее удаление водорода и удаление водорода путем зарождения

пузырьков в глубине расплава в вакуум-камере в зависимости от времени

обработки металла в циркуляционном вакууматоре

Таким образом, исходя из представленных расчетов, можно сделать выводы.

1. Удаление водорода путем зарождения газовых пузырей в глубине расплава в вакуум-камере не является основным механизмом дегазации.

2. При концентрации водорода в стали менее 3,4 ppm образование пузырьков водорода с поверхности металла прекращается.

3. Основным механизмом удаления водорода является четвертый, т.е. за счет взаимодействия с пузырьками вдуваемого газа аргона.

Рассмотрели основные пути удаления углерода в циркуляционном вакууматоре по реакции (18):

$$[C] + [O] = \{CO\}.$$
(18)

Константа равновесия данной реакции в общем случае определяется уравнением (19):

$$K_{\rm C} = \frac{P_{\rm CO}}{\left[{\rm C}\right] \cdot \left[{\rm O}\right]}.$$
(19)

По данным В.И. Явойского, температурная зависимость константы равновесия реакции (18) определяется по уравнению (20):

$$lgK_{\rm C} = (1860/T) + 1,61 \tag{20}$$

и тогда уравнение (19) при температуре 1600 °С примет следующий вид:

$$[C] \cdot [O] = P_{CO}/K_{C} = P_{CO}/402 = 0,0025 \cdot P_{CO}.$$
(21)

Если принять, что парциальное давление {CO} соответствует давлению над металлом ( $P_{co} \approx P_{oct}$ ) и дополнительно учесть, что в производственных условиях в вакуум-камере достигается давление 1–2 мбар (100–200 Па), а содержание кислорода [O] = 0,04–0,08 %, то минимальное содержание углерода будет соответствовать следующему значению:

$$\left[C\right]_{\min} = \frac{0,0025 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{0,05} = 0,0001\%.$$

Однако на практике содержание углерода выше в 100–200 раз. По данным А.М. Бигеева и В.А. Бигеева, такое большое различие, прежде всего объясняется тем, что при вакуумировании даже в производственных условиях остаточное давление приближается к упругости пара и происходит интенсивное испарение железа, т.е. из металлической фазы удаляются не только углерод и кислород, но и железо.

Получение очень низкого остаточного содержания углерода (менее 0,001 %) в жидком металле даже при струйном вакуумировании практически невозможно.

Для зарождения в глубине расплава пузырьков газа {CO} необходимо соблюсти условия, представленные в уравнении (22):

$$402 \cdot [C] \cdot [O] = 2 \cdot 10^{-3} \,. \tag{22}$$

Тогда минимальное содержание углерода в металле, при котором возможно кипение расплава, по теоретическим расчетам будет равно:

$$[C] = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{402 \cdot [O]} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{402 \cdot 0.06} = 0.83 \cdot 10^{-4}.$$

Таким образом, образование пузырьков газа {CO} в глубине расплава в вакуум-камере происходит постоянно и не ограничивается содержанием углерода в металле.

Определим глубину зарождения пузырьков газа {CO}. Данный показатель (по литературным источникам) вычисляется по формуле (23):

$$P + \frac{h}{142} < 402 \cdot [C] \cdot [O],$$
(23)

где Р – давление в вакуум-камере; h – глубина зарождения пузырьков газа {CO}.

Тогда при минимальном содержании углерода (0,001 %) и содержании кислорода в металле [O] = 0,06 % глубина зарождения пузырьков газа составит:

 $\mathbf{h} = (402 \cdot [\mathbf{C}] \cdot \|\mathbf{O}\| - \mathbf{P}) \cdot 142 = (402 \cdot 0,001 \cdot 0,06 - 0,001) \cdot 142 = 3,3 \text{ cm}.$ 

Таким образом, показано, что для достижения минимальных значений содержания углерода в металле, в отличие от удаления водорода, достаточно образования пузырьков газа {CO} и удаления их с поверхности расплава в вакуум-камере.

По формулам (14) и (15) и методике, представленной при удалении водорода, определили механизмы удаления углерода путем его взаимодействия с растворенным кислородом с образованием газа {СО}. Расчетные показатели скорости удаления углерода представлены на рис. 11. При расчетах учтено, что глубина зарождения пузырьков газа {CO} отличается от зарождения пузырьков водорода. Пузырьки газа {СО} в начале обработки металла могут зарождаться Расчетные значительной глубине. данные показывают, на что ДЛЯ циркуляционного вакууматора в начале обработки расплава данный показатель соответствует 0,35-0,4 м.



Рисунок 11 – Удаление углерода из расплава путем образования газа {CO} с последующим его всплытием и удалением из металла

Из данных, представленных на рис. 11, видно, что при значениях углерода менее 0,003–0,006 % его удаление за счет взаимодействия с растворенным кислородом и путем всплытия на поверхность расплава затруднено. Поэтому, несмотря на значительную глубину зарождения пузырьков газа и значительную величину удаления углерода в начале обработки вакуумом в циркуляционном вакууматоре получение ультранизкого содержания углерода (менее 0,002 %) достигается по другому механизму, а именно по четвертому, т.е. за счет взаимодействия с пузырьками вдуваемого газа аргона. Данный показатель

зависит от площади соприкосновения пузырьков газа, подаваемого во впускной патрубок, с металлом S<sub>пуз</sub>, т.е. от количества, подаваемого во впускной патрубок газа, от времени их нахождения в металле и внутреннего объема впускного патрубка, который ограничен размерами футеровки.

Таким образом, появилась необходимость проведения дополнительных исследований по определению основных технологических параметров циркуляционного вакууматора и конструкционных размеров вакуум-камеры, при которых достигается максимальная площадь взаимодействия пузырьков газа с металлом S<sub>пуз</sub> во время вакуумирования стали.

**В четвертой главе** представлены результаты определения рациональных конструкционных и технологических параметров циркуляционного вакууматора.

Основным фактором, влияющим на удаление водорода и углерода из металла, как было показано в третьей главе, является площадь контакта пузырьков аргона и расплава металла. Чем больше площадь контакта S<sub>пуз</sub>, тем выше скорость удаления водорода и углерода из расплава металла.

Площадь контакта S<sub>пуз</sub> зависит от скорости массопереноса расплава металла во впускном патрубке G. Чем выше скорость, тем меньше времени пузырек транспортирующего газа находится в контакте с расплавом металла, тем он быстрее всплывает. Соответственно, скорость удаления водорода и углерода снижается.

В свою очередь, скорость массопереноса расплава металла G зависит от объема, подаваемого во впускной патрубок нейтрального газа Q и внутреннего диаметра впускного патрубка Du. Чем больше объем подаваемого транспортирующего газа, тем больше площадь контакта S<sub>пуз</sub>. Однако при этом возрастает скорость массопереноса G, что негативно сказывается на времени нахождения пузырька газа в расплаве.

Дополнительно необходимо учитывать изменение внутреннего диаметра впускного патрубка. Данная величина является переменной, т.к. в процессе эксплуатации вакуум-камеры огнеупорные изделия разрушаются, тем самым внутренний диаметр увеличивается.

С целью изучения конструкционных и технологических параметров циркуляционного вакууматора была создана физическая модель данного металлургического агрегата (рис. 12 и 13).

Модель установки циркуляционного вакуумирования состоит:

– модель циркуляционного вакууматора;

- модель сталеразливочного ковша;

- система откачки воздуха;

- поддерживающее устройство;

– система поднятия/опускания модели циркуляционного вакуумирования;

- баллон со сжиженным газом CO<sub>2</sub>;

- система замера расхода газа (ротаметр).

Размеры установки представлены на рисунке 13.



Рисунок 12 – Лабораторная установка циркуляционного вакуумирования



модель сталеразливочного ковша; 2 – жидкость, имитирующая жидкую сталь; 3 – система блочных элементов для подъема и опускания вакууматора;
 4 – модель циркуляционного вакууматора

Рисунок 13 – Схема лабораторной установки циркуляционного вакуумирования

С помощью лабораторной установки циркуляционного вакуумирования расплава металла были выявлены взаимозависимости параметров G, Q и Du, которые описываются следующими уравнениями: для циркуляционных вакууматоров объемов обработки стали в интервале 140–180 т (формула (24)) и интервале 300–370 т (формула (25)):

$$G^{140-180} = \frac{0,0209 \cdot Q + 28,944}{0,6686 \cdot D_{U}^{-0,8678}}$$
(24)

$$G^{300-370} = \frac{0.04 \cdot Q + 12.7}{0.815 \cdot D_{U}^{-0.7764}}$$
(25)

Используя литературные данные и формулы (24) и (25), можно определить параметр  $S_{_{\Pi y_3}}$  в зависимости от объема подаваемого во впускной патрубок нейтрального газа Q и внутреннего диаметра впускного патрубка  $D_U$ : для циркуляционных вакууматоров объемов обработки расплава металла в интервале 140–180 т (формула (26)) и интервале 300–370 т (формула (27)).

$$S_{ny_{3}}^{140180} = \left(\pi \cdot d_{n}^{2}\right) \cdot N_{n} = \frac{6 \cdot \left[Q \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{1.48}{H} \cdot \ln\left(1 + \frac{H}{1,48}\right) \cdot \frac{H}{(0,5 \cdot d_{n} \cdot g)^{0.5} + \frac{\left(\frac{0,0209 \cdot Q + 28,944}{0,6686 \cdot D_{U}^{-0.8678}}\right)}{15 \cdot \pi \cdot (D_{U}^{2}) \cdot \rho_{*}}\right)}{d_{n}}, \qquad (26)$$

$$S_{ny_{3}}^{300.370} = \left(\pi \cdot d_{n}^{2}\right) \cdot N_{n} = \frac{\left(Q \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{1.48}{H} \cdot \ln\left(1 + \frac{H}{1,48}\right) \cdot \frac{H}{(0,5 \cdot d_{n} \cdot g)^{0.5} + \frac{\left(\frac{0,04 \cdot Q + 12,7}{0,815 \cdot D_{U}^{-0.764}}\right)}{15 \cdot \pi \cdot (D_{U}^{2}) \cdot \rho_{*}}\right)}{d_{n}}, \qquad (27)$$

где  $N_{\pi}$  – количество пузырьков газа, шт.;  $d_{\pi}$  – средний диаметр пузырьков, принимается 0,032 м; Т – температура расплава, К; Н – высота металла от фурм вдувания до зеркала металла в нижней части вакуум камеры; g – ускорение свободного падения, 9,81 м/c<sup>2</sup>;  $p_{\pi}$  – плотность расплава, 7000 кг/м<sup>3</sup>.

Формулы (26) и (27) определяют зависимости между основным механизмом удаления водорода и углерода из расплава  $S_{пу3}$  конструкционных  $D_U$  и технологических Q параметров циркуляционного вакууматора.

Расчетные значения  $S_{\pi y_3}$  в зависимости от технологических параметров обработки расплава металла в 160-тонном вакууматоре (расход аргона во впускной патрубок 800–1200 л/мин и начальным внутренним диаметром  $D_U = 0,42$  м) представлены в табл. 3.

<b>X</b> (*									
	Расуол газа				Скорость	Площадь			
	Таслод Газа,	Диаметр	Количество	Скорость	движения	взаимодействия			
N⁰	подавасмого	впускного	обработанных	массоперено	металла	расплава с			
$\Pi/\Pi$	во впускной	патрубка	плавок, шт.	са металла	во впускном	поверхностью			
	$(\Omega) \pi/MH$	(Du), м		(G), т/мин	патрубке	нейтрального			
	(Q), J/M/H				(V <sub>1</sub> ), м/с	газа (S <sub>пуз</sub> ), м <sup>2</sup>			
1	800	0,42	1–8	32,17	0,55	22,77			
2	800	0,45	9–26	34,16	0,51	23,81			
4	800	0,51	27–44	38,07	0,44	25,71			
6	800	0,57	45–62	41,93	0,39	27,42			
8	800	0,63	63–80	45,74	0,35	28,95			
10	800	0,69	81–98	49,49	0,32	30,34			
12	800	0,75	99 и более	53,21	0,29	31,59			

Таблица 3 – Расчетные значения параметров G, S<sub>пуз</sub>, при постоянной величине Q (постоянный объем расхода газа во впускной патрубок)

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что при увеличении диаметра впускного патрубка (например при сильном износе футеровки) и постоянном расходе нейтрального газа, подаваемого во впускной патрубок, будет повышаться количество пузырей газа, находящихся в газо-металлической взвеси впускного патрубка. Соответственно, увеличится площадь взаимодействия расплава с поверхностью нейтрального газа аргона S<sub>пуз</sub> и улучшатся условия удаления водорода из металла.

Для проверки соответствия теоретических расчетов с промышленными показателями были проанализированы данные от промышленных плавок стали, обработанных на 160-тонном циркуляционном вакууматоре. Выбранные плавки были отсортированы по состоянию впускного патрубка вакуум-камеры, времени обработки в циркуляционном вакууматоре и содержанием водорода в промежуточном ковше машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). Отобранный массив данных составлял 219 плавок, время обработки расплава вакуумом 17–18 минут. Полученные результаты представлены на рис. 14.

Из данных, представленных на рис. 14, видно, что при увеличении внутреннего диаметра впускного патрубка D<sub>U</sub> при одинаковом времени вакуумирования остаточное содержание водорода в металле уменьшается.

Таким образом, сравнивая теоретические расчеты с практическими показателями эксплуатации вакуум-камеры, было показано, что при увеличении внутреннего диаметра  $D_U$  при одинаковом расходе газа Q увеличивается параметр  $S_{пу3}$  и, соответственно, улучшаются условия дегазации расплава.





Дополнительной задачей было определить рациональные размеры внутреннего диаметра впускного патрубка, который обеспечит пропускную способность газо-металлической взвеси без слияния и укрупнения пузырьков аргона. Расчетные данные по минимальному диаметру и возможному расходу газа представлены на рис. 15.



Рисунок 15 – Расчетные показатели рациональных параметров диаметра впускного патрубка и количества подаваемого нейтрального газа во впускной патрубок

На основании теоретических расчетов, представленных на рис. 15, была спроектирована опытная схема футеровки впускного патрубка – одного из элементов вакуум-камеры. При расходе газа во впускной патрубок Q 800-1200 л/мин и с учетом рациональной упаковки пузырей газа минимальный диаметр D<sub>U</sub> соответствует 0,37–0,45 м. В новой схеме футеровки вакуум-камеры уменьшили внутренний диаметр впускного патрубка до рекомендованных (с 0,55 до 0,46 м) значений (рис. 16). Это позволило увеличить толщину внутренней (до 180 мм) и наружной (до 110 мм) футеровки впускного патрубка.

Опытные вакуум-камеры с рекомендованными размерами футеровки показали повышение средней стойкости футеровки на 27 % (с 116,09 до 147,57 плавок). На данную конструкцию патрубков получен патент РФ.

Уменьшение внутреннего диаметра футеровки впускного патрубка не отразилось на технологическом цикле обработки стали вакуумом. Время обработки одной плавки осталось без изменений.

Исследования, проведенные на физической модели циркуляционного вакууматора, позволили получить новые научные знания, а именно взаимосвязи между технологическими и конструкционными параметрами циркуляционного вакууматора, которые позволяют спроектировать футеровку данного металлургического агрегата с рациональными геометрическими размерами, обеспечивающих технологические параметры обработки расплава металла и высокие эксплуатационные характеристики данного металлургического агрегата.



Рисунок 16 – Вид впускного патрубка с рациональными размерами

**В пятой главе** представлены результаты определения технологических параметров обработки стали в циркуляционном вакууматоре с целью получения ультранизкого содержания углерода (менее 0,002 %) в металле.

Известно, что для получения ультранизкого содержания углерода в металле (менее 0,002 %) расплав необходимо обрабатывать в вакууме. Тогда реакция взаимодействия кислорода с углеродом, растворенных в металле, будет интенсифицироваться и создастся возможность получения требуемого содержания углерода в стали. Удаление углерода идет по следующим механизмам (рис. 17).

1. На начальном этапе обработки стали в вакуум-камере, когда содержание углерода находится в пределах 0,10–0,02 %, его удаление осуществляется за счет образования пузырей газа {CO} в глубине расплава и их дальнейшего всплытия. По мере снижения концентрации углерода в металле до значений менее 0,003–0,006 % глубина зарождения пузырьков газа становится незначительна, поэтому по данному механизму удаление углерода затруднено (второй путь).

2. Четвертый механизм – это образование пузырей газа {CO} на границе нейтрального газа, подаваемого во впускной патрубок вакуум-камеры. Данный путь удаления углерода зависит от суммарной площади контакта всех пузырьков газа аргона, вдуваемого во впускной патрубок вакуум-камеры S<sub>пуз</sub>.

Дополнительно оценили влияние футеровки сталеразливочного ковша, выполняемой из огнеупорных изделий, содержащих углерод. Во время обработки стали футеровка сталеразливочного ковша разрушается, и углерод попадает в расплав, т.е. происходит насыщение металла углеродом. Скорость поступления углерода из футеровки будет зависеть от скорости разрушения огнеупорных изделий, которая, в свою очередь, зависит от интенсивности перемешивания расплава в металлургическом агрегате и в сталеразливочном ковше.



Рисунок 17 – Механизмы удаления и поступления углерода во время обработки расплава в циркуляционном вакууматоре

Таким образом, при рассмотрении вопроса удаления углерода в циркуляционном вакууматоре необходим комплексный подход, учитывающий не только механизмы удаления углерода из расплава, но и механизмы его растворения в расплаве металла при разрушении футеровки сталеразливочного ковша.

На основании изложенных выше положений и расчетных показателей были определены скорости удаления углерода и его поступления из футеровки в расплав. Данные для 160-тонного циркуляционного вакууматора представлены на рис. 18.

На основании данных, представленных на рис. 18, были определены скорости удаления углерода при установившемся постоянном режиме и средних технологических параметрах обработки расплава металла в вакуум-камере циркуляционного вакууматора (Q, Du, G, S<sub>пуз</sub>), обеспечивающих остаточное содержание углерода в металле менее 0,002 % для 160-тонного вакууматора. По аналогичной методике были определены скорости удаления углерода для 320-тонного вакууматора. Данные представлены в табл. 4.

Представленные скорости позволяют достигать содержания углерода в расплаве менее 0,002 %. Изменив какой-либо из параметров обработки стали, возможно изменить скорости поступления и удаления углерода из расплава. При износе футеровки патрубка увеличивается Du, соответственно, изменяются и технологические параметры обработки, увеличивается V<sub>Спуз</sub>, однако увеличивается и V<sub>Сагр</sub>, что приводит к повышению остаточного содержания углерода в расплаве.



Рисунок 18 – Скорости удаления и поступления в результате разрушения футеровки сталеразливочного ковша углерода в расплав в 160-тонном циркуляционном вакууматоре

Таблица 4 – Скорости удаления углерода для циркуляционного вакууматоров различного объема при постоянном режиме подачи аргона во впускной патрубок вакуум-камеры

			Скорость удаления	
Емкость циркуля- ционного вакуума- тора, т	Расход газа во впускной патрубок, л/мин	Скорость удаления углерода с поверхности расплава (V <sub>Спов</sub> ), 10 <sup>-4</sup> %/мин	углерода в пузырьки нейтрального газа, подаваемого во впускной патрубок вакуум-камеры (V <sub>Спуз</sub> ), 10 <sup>-4</sup> %/мин	Скорость поступления (растворения) углерода из футеровки сталеплавильного агрегата (V <sub>Carp</sub> ), 10 <sup>-4</sup> %/мин
140-180	2000	0,163	0,937	1,10
300-370	2000	0,317	1,183	1,50

Для проверки адекватности представленных данных было проведено сравнение теоретических расчетов с практическими результатами, полученными на циркуляционном вакууматоре № 2 в конвертерным цехе АО ЕВРАЗ НТМК. Данные по опытным плавкам представлены в табл. 5, а расчетные показатели представлены в табл. 6.

Сопоставив расчетную скорость удаления углерода с практическими данными, полученными во время проведения испытаний (рис. 19), видно, что расчетные показатели скорости удаления углерода хорошо согласуются с результатами, полученными на опытных плавках.





Таблица 5 – Показатели опытных плавок

№ п/п	Стойкость, пл.	Общее время обработки, мин	Расход газа, подаваемого во впускной патрубок (Q), л/мин	Диаметр впускного патрубка (Du), м	Содержание [C], первая проба RH	Содержание [C], последняя проба RH
1	4	85	2000	0,56	0,032	0,0018
2	22	288	2000	0,59	0,041	0,0051
3	44	600	2000	0,64	0,046	0,0060
4	45	630	2000	0,64	0,047	0,0057
5	110	1370	2000	0,77	0,032	0,0065

Таблица 6 – Сравнение результатов опытных плавок с теоретическими показателями

№ п/п	Тип плавок	Расход газа подаваемого во впускной патрубок (Q), л/мин	Диаметр впускного патрубка (Du), м	Количество обработанных плавок, шт.	Скорость массопереноса металла (G), т/мин	Скорость движения металла во впускном патрубке (V <sub>1</sub> ), м/с	V <sub>Спов</sub> · 10 <sup>-4</sup> , %/мин	V <sub>Спуз</sub> ∙10 <sup>-4</sup> , %/мин	V <sub>Carp</sub> ·10 <sup>-4</sup> , %/мин	Изменение интенсивности удаления углерода, %/мин
1		2000,0	0,56	4	63,97	0,62	0,163	0,91	1,07	0,011
2		2000,0	0,59	22	66,94	0,58	0,163	0,95	1,12	-0,006
3	Опытные	2000,0	0,64	44	71,83	0,53	0,163	1,00	1,20	-0,035
4		2000,0	0,64	45	71,83	0,53	0,163	1,00	1,20	-0,035
5		2000,0	0,77	110	84,34	0,43	0,163	1,12	1,41	-0,123
6	Расчетные наилучшие показатели	1100,0	0,43	_	37,34	0,61	0,163	0,51	0,62	0,046
7	Сравни- тельная	2000,0	0,58	_	65,95	0,59	0,163	0,94	1,10	0,000

Сравним остаточное содержание углерода опытных плавок (табл. 5) с теоретическими расчетами изменения интенсивности удаления углерода (табл. 6). Данные представим на рис. 20. Очевидно, что интенсивность удаления углерода обратно пропорциональна остаточному содержанию углерода в расплаве. При увеличении интенсивности удаления углерода остаточное содержание данного элемента снижается.



Остаточное содержание углерода



Таким образом, теоретические расчеты по удалению углерода были подтверждены на промышленных плавках и показали хорошую сходимость в достигаемых результатах.

Достоверность теоретических расчетов по определению интенсивности удаления углерода в циркуляционном вакууматоре была подтверждена на практических плавках в конвертерном цехе ОА ЕВРАЗ НТМК.

Полученные зависимости между конструкционными и технологическими параметрами циркуляционного вакууматора позволяют определить изменение скоростей удаления и растворения углерода (из футеровки сталеразливочного ковша) в данном металлургическом агрегате в зависимости от технологических параметров. Полученные данные представлены в табл. 7 и 8.

Таблица 7 – Рациональные технологические параметры вакуум-камеры, обеспечивающие пониженное содержание углерода в металле для обработки объемов стали в интервале 140–180 т

№ п/п	Расход газа подаваемого во впускной патрубок (Q), л/мин	Диаметр впускного патрубка (Du), м	Количество обработанных плавок, шт.	Скорость массопере- носа металла (G), т/мин	Скорость движения металла во впускном патрубке (V <sub>1</sub> ) м/с	Изменение интенсивности удаления углерода, %/мин, 10 <sup>-4</sup>
1	1000,0	0,42	1–23	35,12	0,60	0,042
2	1350,0	0,48	24–47	45,41	0,59	0,042
3	1700,0	0,54	48–71	54,16	0,55	0,023
4	1800,0	0,60	72–83	59,50	0,49	-0,004
5	1800,0	0,64	84–99	63,67	0,43	-0,029
6	1800,0	0,68	100 и более	64,53	0,42	-0,055

Таблица 8 – Рациональные технологические параметры вакуум-камеры, обеспечивающие пониженное содержание углерода в металле для обработки объемов стали в интервале 300–370 т

№ п/п	Расход газа, подаваемого во впускной патрубок (Q), л/мин	Диаметр впускного патрубка (Du), м	Количество обработанных плавок, шт.	Скорость массопереноса металла (G), т/мин	Скорость движения металла во впускном патрубке (V <sub>1</sub> ), м/с	Изменение интенсивности удаления углерода, %/мин, 10 <sup>-4</sup>
1	2000	0,75	1	90,36	0,27	0,024
2	1879	0,8	20	90,00	0,30	0,039
3	1779	0,85	40	90,00	0,33	0,046
3	1688	0,9	60	90,00	0,37	0,048
4	1607	0,95	80	90,00	0,42	0,046
5	1532	1	100	90,00	0,49	0,041

Дополнительно расчеты показывают, что технология декарбонизации металла в 160-тонном циркуляционном вакууматоре отличается от технологии декарбонизации в 320-тонном вакууматоре. Для максимального достижения S<sub>пуз</sub> в 160-тонном циркуляционном вакууматоре по мере износа внутренней футеровки впускного патрубка необходимо увеличивать расход нейтрального газа, подаваемого во впускной патрубок, а для 320-тонного (и более), наоборот, необходимо уменьшать расход нейтрального газа.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований были получены новые теоретические результаты в области металлургии, которые внедрены на производственные предприятия России.

1. Уточнены границы перехода шлака из гетерогенного в гомогенное состояние для химического состава CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-(FeO + MnO < 1,5 %) при разных температурах в соответствии с параметром насыщения по CaO и MgO.

2. Впервые предложена зависимость сульфидной емкости от температуры и параметра показателя основности  $\Lambda^*$  (в многокомпонентной системе CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-(FeO+MnO < 1,5), учитывающая влияние оксидов, проявляющих основные, кислотные свойства, и влияние амфотерного оксида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и различными условиями раскисления расплава.

$$LgCs = 14,3 \cdot \Lambda^* - 7,01 - \frac{9908,1}{T}.$$

Для гетерогенных шлаков и раскислением расплава алюминием (средний расход 2,5 кг/т стали) показатель основности определяется:

$$\Lambda^*_{\Gamma erepoAl} = \sum_{i=1}^{n} (\Lambda^*_i \cdot X_i)_{OCH} - \sum_{i=1}^{n} (\Lambda^*_i \cdot X_i)_{KHC} + (-0.0375 \cdot (Al_2O_3) + 1.7792) \cdot X_{Al_2O_3}.$$

Для гетерогенных шлаков и раскислением расплава CaC<sub>2</sub> + Al, (средний расход карбида кальция 0,78 и алюминия 0,85 кг/т стали) показатель основности определяется:

$$\Lambda^{*}_{\Gamma e repo CaC_{2}+Al} = \sum_{i=l}^{n} (\Lambda^{*}_{i} \cdot X_{i})_{OCH} - \sum_{i=l}^{n} (\Lambda^{*}_{i} \cdot X_{i})_{KUC} + (-0.0666 \cdot (Al_{2}O_{3}) + 1.9387) \cdot X_{Al_{2}O_{3}},$$

и для гомогенных шлаков и раскислением расплава алюминием (средний расход 2,5 кг/т стали) показатель основности определяется:

$$\Lambda^*_{\Gamma_{OMO\ Al}} = \sum_{i=l}^n (\Lambda^*_i X_i)_{OCH} - \sum_{i=l}^n (\Lambda^*_i \cdot X_i)_{KHC} + (-0.0505 \cdot (Al_2O_3) + 2.2409) \cdot X_{Al_2O_3},$$

Для гомогенных шлаков и раскислением расплава CaC<sub>2</sub> + Al, (средний расход карбида кальция 0,78 и алюминия 0,85 кг/т стали) показатель основности определяется:

$$\Lambda^*_{\Gamma_{OMO} CaC_2 + Al} = \sum_{i=1}^{n} (\Lambda^*_i \cdot X_i)_{OCH} - \sum_{i=1}^{n} (\Lambda^*_i \cdot X_i)_{KHC} + (-0.0598 \cdot (Al_2O_3) + 2.1491) \cdot X_{Al_2O_3},$$

 $\Lambda^*_{i}$  \_ коэффициент гле взаимодействия связанный оксида, с электроотрицательностью («коэффициент элементов ПО Полингу взаимодействия»); X<sub>i</sub> – мольная доля оксида, присутствующего в расплаве доля»);  $\sum_{i=1}^{n} (\Lambda_{i}^{*} \cdot X_{i})$  – сумма произведений «коэффициента («мольная взаимодействия» с «мольной долей» основных оксидов, учитывающая наличие  $\sum_{i=1}^{n} (\Lambda_{i}^{*} \cdot X_{i})_{_{K\!M\!C}}$  — сумма произведений кислорода; «свободных» анионов «коэффициента взаимодействия» с «мольной долей» кислотных оксидов,

учитывающая поглощение «свободных» анионов кислорода; Y<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – коэффициент, учитывающий взаимодействие ионов алюминия со «свободными» анионами кислорода, показывающий влияние Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на десульфурирующие свойства шлаков в зависимости от химического состава («коэффициент взаимодействия»); X<sub>AlO3</sub> – мольная доля оксида алюминия в шлаке.</sub>

Показано, что коэффициент взаимодействия оксида алюминия изменяется в зависимости от состава и типа шлака (гомогенный/гетерогенный). В жидких оксидных расплавах коэффициент взаимодействия оксида алюминия выше, чем в расплавах, содержащих нерастворенные частицы.

3. Показано, что для уменьшения взаимодействия оксидного расплава на огнеупорные изделия металлургических агрегатов нужно магнезиальные повышать концентрацию в нем оксида магния до предела насыщенности, но не более, т.к. избыток оксида магния выделится в виде твердых частиц с гетерогенизацией системы, что неблагоприятно скажется на рафинирующих свойствах оксидной системы. Определены пределы насыщения оксидного расплава по оксиду магния с учетом концентрации оксидов кальция, кремния, алюминия. При этом концентрация оксидов железа и марганца не превышает 1,5 %. Увеличенная концентрция оксида алюминия в жидкой фазе оксидного расплава снижает предел насыщенности по оксиду магния, что приводит взаимодействия к уменьшению шлака С магнезиальными огнеупорными изделиями. Выявлены условия выделения шпинели в защитном гарнисаже. Необходимо повышать содержание в шлаке MgO до значений 7,5-8,0 % и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 15 %.

4. Определен химический состав шлака, обладающий максимальными рафинировочными свойствами и неагрессивный по отношению к футеровке сталеплавильного агрегата (CaO – 50,4 %;  $Al_2O_3 - 27,2$  %;  $SiO_2 - 12,1\%$ ; MgO – 9,3 %; FeO+MnO < 1,5%). Полученные знания позволяют точно прогнозировать остаточное содержание серы в металле после обработки в АКОС и необходимое количество материалов для формирования шлака.

5. В результате промышленных испытаний был определен состав шлака, обладающий рациональными рафинировочными свойствами для групп марок сталей без использования CaF<sub>2</sub>: CaO – 53,0 ± 0,5 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20,0 ± 0,5 %; SiO<sub>2</sub> – 18,0 ± 0,5 %; MgO – 8,0 ± 0,5 %; (FeO + MnO) < 1,5 %. Формирование высокоосновного, жидкоподвижного шлака позволило снизить расход шлакообразующих материалов, отдаваемых в сталеразливочный ковш. В период проведения испытаний (август–октябрь 2022 года) расход шлакообразующих материалов был снижен на 7,5 % (с 8,0 до 7,4 кг/т стали). Полученные результаты подтверждены Актом промышленного внедрения.

6. Показаны основные механизмы удаления газов и примесей, образующих газообразные продукты раскисления в циркуляционном вакууматоре, а именно из глубины расплава в вакуум-камере и в пузырьки нейтрального газа, подаваемого во впускной патрубок.

7. Впервые определено, что в циркуляционном вакууматоре основным механизмом удаления водорода и углерода (при содержании углерода менее

40

0,003–0,006 %) является площадь контакта пузырьков нейтрального газа S<sub>пуз</sub>, подаваемого во впускной патрубок, с расплавом металла.

8. С помощью созданной физической модели циркуляционного вакууматора выявлены взаимозависимости параметров: скорости массопереноса металла G, объема, подаваемого во впускной патрубок нейтрального газа Q, и внутреннего диаметра впускного патрубка Du, которые можно представить в виде формул: для циркуляционных вакууматоров объемом обработки стали в интервале от 140 до 180 т:

$$\mathbf{G}^{140-180} = \frac{0,0209 \cdot \mathbf{Q} + 28,944}{0,6686 \cdot \mathbf{D}_{\mathrm{U}}^{-0,8678}}$$

и интервале от 300 до 370 т:

$$G^{300-370} = \frac{0,04 \cdot Q + 12,7}{0,815 \cdot D_{\rm U}^{-0,7764}}$$

9. На основании проведенных исследований разработана рациональная конструкция впускного патрубка. Опытные вакуум-камеры с рекомендованными размерами футеровки показали повышение средней стойкости футеровки на 27 % (с 116,09 до 147,57 плавок). На данную конструкцию погружного патрубка получен патент РФ № 27366127.

10. Впервые технология декарбонизации показано, что металла в циркуляционных вакууматорах обработки расплава в сталеразливочных ковшах массой металла 140–180 т отличается ОТ технологии декарбонизации в циркуляционных вакууматорах обработки расплава в сталеразливочных ковшах массой металла 300-370 т. Если для 140–180-тонного циркуляционного мере износа внутренней футеровки впускного патрубка вакууматора по необходимо увеличивать расход нейтрального газа, подаваемого во впускной патрубок, то для 300-370-тонного (и более), наоборот, необходимо уменьшать расход нейтрального газа.

11. По теоретическим расчетам определены рациональные технологические конструкционные параметры 160-тонного циркуляционного вакууматора. Для минимального остаточного содержания углерода необходимо достижения обеспечить внутренний диаметр впускного патрубка в диапазоне от 0,43 до 0,46 м. При этом расход аргона должен составлять 1100 л/мин. Однако в процессе эксплуатации футеровка вакуум-камеры изнашивается, что приводит к увеличению внутреннего диаметра Du. Это необходимо учитывать для достижения минимальных значений по остаточному содержанию углерода в расплаве. Полученные теоретические показатели были подтверждены на промышленных плавках и представлены в Акте испытаний.

#### Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

представленной научной работе решены вопросы по B развитию технологических основ ковшевой обработки расплава. Применен комплексный подход как к определению рационального состава ковшевого шлака, обладающего наилучшими десульфурирующими свойствами и минимальным агрессивным воздействием на футеровку агрегатов АКОС, так и определению рациональных технологических параметров вакуумирования стали циркуляционном В вакууматоре, направленных на выявление основных механизмов дегазации и разработке рациональной конструкции одного из элементов вакуум-камеры. Полученные научные знания позволили развить основы комплексной ковшевой обработки расплава, снизить расход шлакообразующих и огнеупорных материалов и улучшить технологические параметры циркуляционного вакууматора.

Необходимо дальнейшее внедрение разработанных методик на металлургические предприятия России, а также их совершенствование, которое позволит более точно измерять технологические параметры КОС.

Дальнейшие научные исследования будут заключаться в определении влияния оксида титана, оксида железа, а также других амфотерных оксидов на рафинирующие свойства металлургических шлаков.

На основании выполненных исследований и теоретических расчетов возможно разработать рациональную конструкцию не одного элемента вакуум-камеры, а полностью всю конструкцию с учетом дополнительных узлов.

Изучить рациональное содержание углерода и кислорода в жидкой стали с целью достижения минимальной концентрации углерода после вакуумной обработки расплава.

# Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Юдин, В.С. Повышение стойкости футеровки сталеразливочных ковшей в условиях конвертерного цеха АО ЕВРАЗ НТМК (к 60-летию освоения выплавки конвертерной стали в России) / В.С. Юдин, О.Ю. Шешуков, В.Ю. Елин, А.А. Метелкин, Л.Ю. Грабовяк, С.А. Федюнин // Сталь. – 2023. –№ 6. – С. 10–12. 0,19 п.л./0,02 п.л.

Yudin, V.S Improving the durability of steel ladle linings in converter shop of Nizhniy Tagil iron and steel works (to the 60th anniversary of the development of converter steelmaking in Russia) / V.Y. Yudin, O.Y. Sheshukov, V.Y. Elin, **A.A. Metelkin**, L.Y. Grabovyak, S.A. Fedyunin // Steel in Translation. – 2023. – Vol. 53. – No 7. – Pp. 631 – 634. 0,25 п.л./0,03 п.л. (Scopus).

2. Метелкин, А.А. Оптимизация технологических параметров вакуумкамеры с целью повышения стойкости футеровки в условиях конвертерного цеха АО ЕВРАЗ НТМК / А.А. Метелкин, О.Ю. Шешуков, А.С. Ткачев, О.И. Шевченко, Д.Е. Манзор // Черные металлы. – 2022. – № 10. – С. 22–25. 0,25 п.л./0,03 п.л. Metelkin, A.A. Optimization of technological parameters of vacuum chamber in order to increase the lining durability in conditions of the JSC EVRAZ NTMK converter shop / A.A. Metelkin, O.Y. Sheshukov, A.S. Tkachev, O.I. Shevchenko, D.E. Manzor // *Chernye Metally.* – 2022. – № 10. – Рр. 22–25. 0,25 п.л./0,03 п.л. (Scopus).

3. Метелкин, АА. Анализ процесса дегазации металла в вакуум-камере циркуляционного вакууматора в условиях АО «ЕВРАЗ НТМК» / А.А. Метелкин, О.Ю. Шешуков, А.С. Ткачев, И.В. Ковязин, А.В. Чиглинцев, О.И. Шевченко // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2022. – Т. 65. – № 10. – С. 717–723. 0,44 п.л./0,07 п.л.

Metelkin, A.A. Metal degassing in vacuum-chamber of circulating vacuum degasser of JSC EVRAZ NTMK / A.A. Metelkin, O.Y. Sheshukov, A.S. Tkachev, I.V. Kovyazin, A.V. Chiglintsev, O.I. Shevchenko // Steel in Translation. – 2022. – Vol. 52. –  $N_{0}$  10. – Pp. 920–924. 0,31 п.л./0,05 п.л. (Scopus).

4. **Метелкин, А.А**. Оптимизация шлакового режима в агрегате «ковшпечь» / А.А. Метелкин, О.Ю. Шешуков, М.В. Савельев, О.И. Шевченко, Д.К. Егиазарьян, А.С. Ткачев, В. Ю. Елин // Металлург. – 2022. – № 6. – С. 34–37. 0,25 п.л./0,04 п.л.

Metelkin, A.A. Optimization of the Slag Conditions in a Ladle Furnace / A.A. Metelkin, O.Y. Sheshukov, M.V. Saveliev, O.I. Shevchenko, D.K Egiazar'yan, A.S. Tkachev, V.Y. Elin // *Metallurgist.* – 2022. – Vol. 66. –  $N_{2}$  5–6. – Pp. 646–649. 0,25 п.л./0,04 п.л. (Scopus).

5. Шешуков, О.Ю. Корректировка шлакового режима в сталеразливочном ковше при внепечной обработке стали для получения гомогенного высокоосновного шлака в условиях выксунского металлургического завода / О.Ю. Шешуков, В.М. Сафонов, В.А. Мурысев, С.А. Сомов, А.А. Метелкин, О.И. Шевченко, Д.К. Егиазарьян // Металлург. – 2022. – № 3. – С. 28–32. 0,31 п.л./0,04 п.л.

Sheshukov, O.Y Adjustment of ladle slag mode during steel laddle threatment for obtaining a homogeneous high-basicity slag at Vyksa metallurgical plant / O.Y. Sheshukov, V.M. Safonov, V.A. Murysev, S.A. Somov, A.A. Metelkin, O.I. Shevchenko, D.K Egiazar'yan // *Metallurgist.* – 2022. – Vol. 66. – № 3–4. – Pp. 262–268. 0,44 п.л./0,06 п.л. (Scopus).

6. **Metelkin, A.A.** Method for estimating the sulfide capacity of slags in ladle furnace unit using the ionic theory / A.A. Metelkin O.I. Shevchenko,O.Y. Sheshukov, D.K. Egiazar'yan M.V. Saveliev // AIP Conference Proceedings. – 2022. – Vol. 2456. 020029. 0,25 п.л./0,05 п.л. (Scopus).

7. Метелкин, А.А. Применение ионной теории для расчета сульфидной емкости шлаков / А.А. Метелкин, О.Ю. Шешуков, М.В. Савельев, О.И. Шевченко, Д.К. Егиазарьян // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2021. – Т. 64. – № 2. – С. 104–111. 0,5 п.л./0,1 п.л.

Metelkin, A.A. Application of ionic theory to calculate sulfide capacity of slags / A.A. Metelkin, O.Y. Sheshukov, M.V. Savelyev, O.I. Shevchenko, D.K Egiazar'yan // Izvestiya Ferrous Metallurgy. – 2021. – Vol. 64. – № 2. – Р. 104–111. 0,5 п.л./0,1 п.л. (Scopus).

8. Плешивцев, К.Н. Изучение процесса удаления водорода КЦ-2 в циркуляционном вакууматоре В условиях ΠΑΟ «НЛМК» / К.Н. Плешивцев, О.Ю. Шешуков, А.А. Метелкин О.И. Шевченко // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2021. – Т. 64. – № 8. – С. 543– 549. 0,44 п.л./0,11 п.л.

Pleshivtsev, K.N. Hydrogen removal in circulating vacuum degasser under conditions of PJSC «NLMK» / K.N. Pleshivtsev, O.Y. Sheshukov, A.A. Metelkin, O.I. Shevchenko // Steel in Translation. – 2021. – Vol. 51. – № 8. – Рр. 491–495. 0,31 п.л./0,08 п.л. (Scopus).

9. Савельев, М.В. Анализ баланса серы по этапам металлургического производства на примере АО «ЕВРАЗ НТМК» / М.В. Савельев, О.Ю. Шешуков, А.А. Метелкин, О.И. Шевченко, Д.К. Егиазарьян // Сталь – 2020. – № 8. – С. 21–23. 0,19 п.л./0,03 п.л.

10. Савельев, М.В. Применение ионной теории шлаков при расчете десульфурации серы в агрегате ковш-печь / М.В. Савельев, О.Ю. Шешуков, **А.А. Метелкин**, О.И. Шевченко, Д.К. Егиазарьян // Черные металлы. – 2020. – № 6. – С. 27–30. 0,25 п.л./0,05.

Savelyev, M.V. The use of the ionic theory of slags in the calculation of desulfurization in the ladle-furnace unit / M.V. Savelyev, O.Y. Sheshukov, A.A. Metelkin, O.I. Shevchenko, D.K. Egiazaryan // «CHERNYE METALLY». – 2020. – No. 6. – Pp. 27–30. 0,25 п.л./0,05 п.л. (Scopus).

11. Темников, В.В. Опыт переработки шлака установки ковш-печь в АО «ЕВРАЗ НТМК» / В.В. Темников, О.Ю. Шешуков, М.А. Михеенков, А.А. Метелкин [и др.] // Металлург. – 2020. – № 6. – С. 23–26. 0,25 п.л./0,06.

Temnikov, V.V. Ladle-furnace-slag reprocessing at Evraz Nizhnii Tagil iron and steel works OJSC / V.V. Temnikov, O.Y. Sheshukov, M.A. Mikheenkov, A.A. Metelkin // Metallurgist. – 2020. – Vol. 64. –  $N_{0}$  5–6. – Pp. 508–513. 0,38 п.л./0,069 п.л. (Scopus, WoS).

12. Savelyev, M.V. Calculation of sulfur removal in ladle furnace unit by means of ionic theory of slags / M.V. Savelyev, O.Y. Sheshukov, A.A. Metelkin, O.I. Shevchenko, D.K. Egiazaryan // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 966. №1. 012068 (Scopus) 0,25 п.л./0,05 п.л.

13. Шешуков, О.Ю. Оптимизация состава шлака внепечной обработки стали с целью повышения стойкости огнеупоров и возможности утилизации шлака / О.Ю. Шешуков, М.А. Михенков, И.В. Некрасов, А.А. Метелкин // Металлург. – 2018. – № 8. – С. 9–12. 0,25 п.л./0,063 п.л.

Sheshukov, O.Y. Optimization of the slag composition in ladle treatment of steel for increasing the resistance of refractories and promoting slag reuse / O.Y. Sheshukov, M.A. Mikheenkov, I.V. Nekrasov, A.A. Metelkin // Metallurgist. –2018. – Vol. 62. – № 7–8. – Рр. 723–728. 0,38 п.л./0,09 п.л. (Scopus, WoS).

14. Шешуков, О.Ю. Оценка износа алюмопериклазовых изделий футеровки сталеразливочного ковша / О.Ю. Шешуков, В.В. Левчук, А.А. Метелкин, Ю.Н. Коротков, С.П. Малинин, И.В. Некрасов // Сталь. –2015. – № 5. – С. 31–33. 0,19 п.л./0,03 п.л.

15. Шешуков, О.Ю. Шлаковый режим агрегатов внепечной обработки стали и стойкость огнеупоров / О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов, М.А. Михеенков, Д.К. Егиазарьян, А. А. Метелкин, И.Д. Кащеев, В.С. Цепелев // Новые огнеупоры. – 2015. – № 8. – С. 7–12. 0,38 п.л./0,05 п.л.

Sheshukov, O.Y. The slag regime of equipment used for the secondary treatment of steel and the durability of its refractories / O.Y. Sheshukov I.V. Nekrasov, M.A. Mikheenkov, D.K. Egiazar'yan, L.A. Ovchinnikova, A.A. Metelkin, I.D. Kashcheev, V.S. Tsepelev // Refractories and Industrial Ceramics. – 2015. – Vol. 56. –  $N_{\rm P}$  4. – P. 327–332. 0,25 п.л./0,05 п.л. (Scopus).

16. Шешуков, О. Ю. Оперативный контроль динамики окисленности и толщины шлака при обработке стали на агрегате ковш-печь / О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов, А.В. Сивцов, М.М. Цымбалист, Д.К. Егиазарьян, А. А. Метелкин // Сталь. – 2014. – № 1. – С. 14–16. 0,19 п.л./0,03 п.л.

Sheshukov, O.Y Dynamic monitoring of slag oxidation and thickness in the ladle-furnace unit / O.Y. Sheshukov, I.V. Nekrasov, A.V. Sivtsov, M.M. Tsymbalist, D.K. Egiazar'yan, A.A. Metelkin // Steel in Translation. – 2014. – T. 44. –  $N_{2}$  1. Pp. 43–46. 0,25 п.л./0,04 п.л. (Scopus).

<u>Патенты</u>

17. Патент № 2736127 Российская Федерация, МПК С21С 7/10 (2006.01). Патрубок погружной для циркуляционного вакууматора : № 2019140448 : заявл. 10.12.2019 / Зажигаев П.А., Савельев М.В., Сушников Д.В., Коротков Ю.Н., **Метелкин А.А.**, Ткачев А.С., Захаров И.М., Лыжин А.Г., Чиглинцев А.В., Чернов О.Б., Корогодский Ю.В., Корбутов А.С., Данилин Ю.А., Садритдинов Ф.Н.; заявитель и патентообладатель АО «ЕВРАЗ Нижнетагильский металлургический комбинат».

18. Патент № 2660720 Российская Федерация, МПК С21С 7/10 (2006.01). Способ циркуляционного вакуумирования металлического расплава : № 2016119461 : заявл. 19.05.2016 / Метелкин А.А., Шешуков О.Ю., Игнатьев И.Э., Некрасов И.В., Шевченко О.И., Султанов Н.Ю. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения российской академии наук.

<u>Монографии</u>

19. Шешуков, О.Ю. Вопросы утилизации шлаков внепечной обработки стали в аглодоменном производстве: монография / О.Ю. Шешуков, В.В. Темников, А.А. Метелкин, О.И. Шевченко, М.А. Михеенков. – Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2021. – 159 с.

20. Шешуков, О.Ю. Вопросы утилизации рафинировочных шлаков сталеплавильного производства: монография / О.Ю. Шешуков, М.А. Михеенков, И.В. Некрасов, Д.К. Егиазарьян, А.А. Метелкин, О.И. Шевченко, – Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2017. – 208 с.

21. **Метелкин, А.А.** Повышение стойкости футеровки агрегатов внепечной обработки стали: монография / А.А. Метелкин, О.Ю. Шешуков, И.В. Некрасов, О.И. Шевченко.– Нижний Тагил : НТИ (филиал) УрФУ, 2015. –144 с.

<u>Другие публикации</u>

22. Метелкин, А.А. Развитие ионной теории шлаков и внедрение результатов металлургические предприятия России полученных на А.А. Метелкин, О.Ю. Шешуков, Д.К. Егиазарьян, И.В. Некрасов, В.Н. Невидимов, M.B. Савельев // XVII Международный конгресс сталеплавильщиков и производителей металла ISCON-2023 «От руды до стали». Сборник трудов, 03-07 апреля 2023. – Магнитогорск, – 2023. – С. 34–38. 0,3 п.л./0,05 п.л.

23. Шешуков, О.Ю. Влияние содержания MgO В составе шлака, формируемого в агрегате ковш-печь, на наличие неметаллических включений в стали в условиях АО «Выксунский металлургический завод» / О.Ю. Шешуков, В.М. Сафонов, В.А. Мурысев, С.А. Сомов, А.А. Метелкин, О.И. Шевченко, Д.К. Егиазарьян, И.В. Некрасов // XVII Международный конгресс сталеплавильщиков и производителей металла ISCON-2023 «От руды до стали». Сборник трудов, 03-07 апреля 2023. - Магнитогорск, - 2023.- С. 17-20. 0,25 п.л./0,03 п.л.

24. Плешивнев, К.Н. Анализ процесса удаления углерода в циркуляционном вакууматоре с целью получения ультранизкого содержания в расплаве / К.Н. Плешивцев, А.Н. Роготовский, О.Ю. Шешуков, А.А. Метелкин, Е.Н. Тюленьев XVII Международный конгресс сталеплавильщиков // и производителей металла ISCON-2023 «От руды до стали». Сборник трудов, 03-07 апреля 2023. – Магнитогорск, – 2023– С. 40–42. 0,19 п.л./0,04 п.л.

25. Шешуков, О.Ю. Применение ионной теории шлаков при расчете десульфурации серы в агрегате ковш-печь в условиях АО «Выксунский металлургический завод» / О.Ю. Шешуков, В.М. Сафонов, В.А. Мурысёв, С.А. Сомов, А.А. Метелкин, Д.К. Егиазарьян // Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов» имени академика А. М. Самарина. Сборник трудов конференции 10–14 октября 2022. – Выкса, – 2022. – С. 123–126. 0,25 п.л./0,04 п.л.

26. Метелкин, А.А. Расчет рационального состава шлака в агрегате «ковш-печь» с помощью ионной теории шлаков / А.А. Метелкин, О.Ю. Шешуков, М.В. Савельев О.И. Шевченко, Д.К. Егиазарьян // XVI Международный конгресс сталеплавильщиков. Сборник трудов, 24–27 мая 2021. – Екатеринбург, – 2021. – С. 304–311. 0,5 п.л./0,1 п.л.

27. Метелкин, А.А. Определение рационального химического состава десульфурации шлака при В агрегате «ковш-печь» / A.A. Метелкин. О.Ю. Шешуков, М. В. Савельев Д.К. О.И. Шевченко, Егиазарьян Международная конференция «Чистая сталь: от руды до проката – 2020». Сборник трудов конференции, 24-25 ноября 2020. - Москва, - 2020. - С. 148 - 157. 0,63 п.л./0,13 п.л.

28. Кабанов, В.Д. Моделирование движения расплава в системе «циркуляционный вакууматор – сталеразливочный ковш» с целью определения оптимальных параметров подачи нейтрального газа во впускной патрубок циркуляционного вакууматора / В.Д. Кабанов, А.А. Метелкин, О.И. Шевченко, К.Н. Плешивцев, И.Э. Игнатьев // Теория и технология металлургического производства. – 2019. – № 4. – С. 32 – 34. 0,19 п.л./0,04 п.л.

29. Метелкин, А.А. К вопросу о десульфурации стали в агрегате «ковшпечь» / А.А. Метелкин, О.Ю. Шешуков, М.В. Савельев О.И. Шевченко, Д.К. Егиазарьян // Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов» имени академика А. М. Самарина. Сборник трудов конференции 25-28 ноября 2019. – Москва, – 2019. – С. 77. 0,06 п.л./0,01 п.л.

30. Шешуков, О.Ю. К вопросу об ионном строении шлаков / О.Ю. Шешуков, И.В. Некрасов, А.А. Метелкин, М.В. Савельев // Теория и технология металлургического производства. – 2018. – № 2. – С. 4 – 9. 0,3 п.л./0,08 п.л.

31. Шешуков, О.Ю. К вопросу об основности металлургических шлаков / О.Ю Шешуков, И.В. Некрасов, А.А. Метелкин, М.В. Савельев, О.И. Шевченко // XV Международный конгресс сталеплавильщиков. Сборник трудов, к 100-летию Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» и 380-летию российской металлургии. 15-19 октября 2018. – Тула, – 2018. – С. 161–166. 0,38 п.л./0,08 п.л.

32. Метелкин, А.А. К вопросу удаления водорода из металла в вакууматоре циркуляционного типа / А.А. Метелкин, О.Ю. Шешуков, И.В. Некрасов, О.И. Шевченко, Ю.Ю. Корогодский // Теория и технология металлургического производства. – 2016. – № 1. – С. 29–33. 0,3 п.л./0,06 п.л.