

На правах рукописи

Хассан

ХАССАН АБДЕЛЬРХМАН ИБРАХИМ АБДЕЛЬМОАТИ МОХАМЕД

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЛАВКИ МЕТАЛЛИЗОВАННОГО СЫРЬЯ С
РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА В ДСП С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ
ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ

Специальность

05.16.02 — Металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2016

Работа выполнена на кафедре «Металлургия стали и ферросплавов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент
НИТУ «МИСиС»

Котельников Георгий Иванович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Смирнов Николай Александрович

кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник института металлургии и машиностроения (ИМиМ), отд. № 11 «Металлургия стали», ГНЦ РФ ОАО «Научно-производственное объединение «Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения (ЦНИИТМАШ)»

Новиков Владимир Алексеевич

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова» РАН

Защита состоится 26 мая 2016 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» - <http://misis.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Учёный совет. Копии отзывов можно присыпать на e-mail: misistp@mail.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2016 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.132.02,
доцент, кандидат технических наук

А.В. Колтыгин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Производство металлизированного сырья в мире растёт, в 2014 году оно составило 73 млн тонн. Для получения металлизированных окатышей (МОК) и горячебрикетированного железа (ГБЖ) всё чаще используют не только чистые руды, но и руды, в которых наблюдается повышенное содержание фосфора. При этом концентрация фосфора в окатышах и брикетах повысилась в настоящее время с 0,01% до 0,06 и даже 0,15%. В то же время исследования по технологии плавки металлизированного сырья с различным содержанием фосфора в дуговых сталеплавильных печах проводятся весьма ограниченно, что не позволяет получать ответы на ряд проблемных вопросов. Развитие исследований в этом направлении позволит повысить эффективность производства и использовать более дешёвое металлизированное сырьё с повышенным содержанием фосфора, а также увеличить объём производства этого весьма перспективного материала с низким содержанием цветных примесей.

Процесс дефосфорации в окислительных условиях, как известно, базируется на соблюдении технологических параметров, к которым относятся окисленность системы, основность шлака и температурный режим процесса. В случае использования металлизированного сырья с высоким содержанием углерода в нём окисленность системы может выступать в качестве определяющего фактора, так как и фосфор, и углерод удаляются из металла в результате окисления и соответственно эти элементы являются конкурентами в отношении взаимодействия с кислородом. Эта ситуация является довольно очевидной. Однако, до настоящего времени процесс дефосфорации представляют в форме окисления только фосфора, пренебрегая параллельным окислением углерода и реакцией рефосфорации, которая может протекать при использовании углеродсодержащих материалов (МОК, ГБЖ, кокс и чугун).

Важно также изучить влияние вида металлизированного сырья (окатыши или ГБЖ), его доли в шихте и способов загрузки на полноту протекания процесса дефосфорации и эффективность производства стали в дуговых сталеплавильных

печах, так как вид шихты и содержание в ней углерода должны воздействовать на окисленность ванны и удаление фосфора.

Таким образом, решение проблемы дефосфорации при переделе высокофосфористой шихты требует дополнительного тщательного, как теоретического, так и экспериментального анализа.

Целью настоящей работы является исследование и совершенствование технологии плавки стали с использованием металлизированного сырья (окатышей и горячебрикетированного железа) с повышенным содержанием фосфора в современной дуговой сталеплавильной печи, предусматривающей порционную и непрерывную подачу этого сырья. Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Провести теоретический и экспериментальный анализ процесса дефосфорации стали при выплавке в дуговой печи полупродукта с использованием в металлошихте лома и металлизированного сырья, содержащего до 0,061 % фосфора.
2. Установить влияние основных технологических параметров на процесс дефосфорации металлического расплава при использовании в качестве металлошихты металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора и увеличенным расходом углеродсодержащих материалов.
3. Исследовать влияние вида и доли металлизированного сырья в шихте дуговой сталеплавильной печи на полноту удаления фосфора.
4. Изучить влияние массы непрерывно загружаемого металлизированного сырья на особенности протекания процесса дефосфорации.

Теоретической основой для данной работы послужили труды в области исследований сталеплавильных процессов. В частности, публикации таких авторов, как Кожеуров В.А, Григорян В. А., Стомахин А. Я., Сёмин А. Е., Трахимович В. И., Шалимов А. Г., Туркдоган Е.Т., Гудим Ю. А.

Научная новизна:

1. Показано, что процесс дефосфорации в ходе плавки металлизированного сырья включает две реакции: окисления фосфора и рефосфорации. Реакция

окисления фосфора оксидами железа является ведущей, обеспечивающей дефосфорацию. Реакция рефосфорации- восстановление оксидов фосфора углеродом - протекает при непрерывной подаче углеродсодержащих материалов на шлак и определяет полноту удаления фосфора из металла. Рефосфорация получает развитие при избыточном количестве углерода, поступающем с углеродсодержащими материалами.

2. Получена количественная зависимость, отражающая влияние массы непрерывно загружаемого металлизованного углеродсодержащего сырья на коэффициент распределения фосфора. С ростом массы сырья от 0 до 100 тонн коэффициент распределения снижается от 40 до 15, что связано с уменьшением концентрации кислорода в объёме металла с 0,10 % при плавке лома до 0,06 % при подаче углеродсодержащих материалов на поверхность шлака.

3. Показано что, при плавке высокофосфористого металлизированного сырья (в отличие от плавки лома) реакция окисления фосфора оксидом железа, содержащимся в шлаке, не достигает равновесия. Степень достижения равновесия составляет 0,1 – 0,4; при плавке лома она близка к единице.

4. Установлена количественная зависимость процесса дефосфорации от основных технологических параметров при использовании в качестве металлошихты металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора и увеличенным расходом углеродсодержащих материалов. Показано, что для эффективной дефосфорации содержание оксидов железа в шлаке должно составлять 25–30 %; основность шлака 2,5–3,0; температуру необходимо поддерживать не выше 1635 °С.

5. Установлено, что при непрерывной загрузке металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора (0,061%) использование в шихте окатышей более эффективно, чем применение горячебрикетированного железа, и обеспечивает в полтора - два раза более низкую концентрацию фосфора в полупродукте. Это можно объяснить тем, что при замене ГБЖ на окатыши коэффициент активности оксида железа в шлаке повышается с 1,5 до 2,6, что приводит к росту активности оксидов железа с 0,5 до 0,75.

Практическая значимость результатов работы:

1. Определены оптимальные термодинамические и технологические параметры процесса удаления фосфора из металла с использованием высокофосфористого металлизованного сырья в ДСП.

2. Сформулированы рекомендации по усовершенствованию технологии плавки стали в высокомощной дуговой печи ДСП-220 с использованием металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора. Применение новой технологии обеспечит снижение содержания фосфора в полупродукте в 1,5 раза, уменьшение расхода электроэнергии на 34 кВт·ч/т, времени под током на 10 мин и повышение выхода годного на 4 %.

3. По результатам работы предложено заменить низкофосфористое ГБЖ (0,012% Р) на высокофосфористое (0,061% Р). Внедрение разработанных рекомендаций позволит получить значительный экономический эффект.

4. Работа выполнена по согласованию с металлургическим заводом EZZ Flat Steel, Египет. Её результаты будут переданы для использования на заводе. Соответствующие письма заместителя Генерального менеджера завода по техническим вопросам доктора Гамала Мегахеда прилагаются к диссертации.

Апробация результатов работы. Выступление на 24-й Международной конференции по металлургии и материалам «Поведение фосфора в дуговой сталеплавильной печи с использованием в шихте высокофосфористого металлизированного сырья» (г. Брно, Чешская Республика, июнь 2015г.).

Доклад на научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург: Уральский рабочий, 3 - 5 июня 2015г.

На защиту выносится:

1. Схема удаления фосфора при плавке высокофосфористых и низкофосфористых окатышей и ГБЖ и её термодинамическое обоснование.

2. Теоретическое и экспериментальное обоснование оптимальных условий процесса дефосфорации при плавке стали в ДСП с использованием различной доли металлизированного сырья.

3. Экспериментальные данные о влиянии лома и металлизированного сырья в шихте на процесс дефосфорации стали в ДСП.

4. Влияние вида металлизированного сырья (окатыши или горячебрикетированное железо) в шихте на процесс дефосфорации и технологию плавки стали в ДСП.

5. Усовершенствованная технология плавки металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора (0,061 % P) в дуговой печи ДСП-220. Замена низкофосфористого горячебрикетированного железа в шихте (0,012 %) на высокофосфористое (0,061 %).

Личный вклад автора: непосредственное участие автора в получении исходных экспериментальных данных, теоретический анализ процесса дефосфорации, подготовка основных публикаций по работе.

Достоверность результатов: подтверждается достаточно большим массивом экспериментальных данных, позволяющим сделать обоснованные выводы, и применением современных методов химического анализа. Состав шлака определяли с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа на приборе XRF Bruker S4 фирмы Bruker AXS Inc. США. Состав металла определяли с использованием эмиссионного спектрометра Spectrolab M9. Концентрацию кислорода измеряли с использованием метода ЭДС - датчики фирмы Sider Electronic Industries Limited. Температуру металла измеряли термопарой BP 5/20, датчики температуры изготовлены фирмой Sider Electronic Industries Limited, Гонконг. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

Структура диссертационной работы. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 90 наименований. Диссертация изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 24 таблицы, 77 рисунков и три приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность исследуемых проблем, представлены цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации результатов работы.

В **первой главе** приведен аналитический обзор литературы по тематике исследования. Показано, что химизм процесса дефосфорации при плавке металлизированного сырья в дуговой печи интерпретирован не однозначно и характеризуется рядом нерешённых вопросов. Большинство авторов предпочитают использовать в этом случае реакцию окисления фосфора оксидами железа, содержащимися в шлаке. При этом не учитываются никакие другие возможные реакции. Нет анализа прямой реакции окисления фосфора растворенным в металле кислородом с переводом оксидов фосфора в шлак. При этом в литературе приведены гипотезы, согласно которым оксиды фосфора, содержащиеся в металлизованном сырье, непосредственно переходят в шлак и таким образом обеспечивается дефосфорация первичной шихты.

Анализ экспериментальных данных при плавке металлизированного сырья показывает, что в литературе отсутствует единое мнение о процессе дефосфорации при использовании высоко- и низкофосфористого металлизированного сырья. Обычно авторы анализируют процесс дефосфорации при плавке либо низкофосфористых, либо высокофосфористых окатышей, не пытаясь сравнивать особенности этих процессов.

Нет единого мнения о влиянии на процесс дефосфорации различных способов загрузки железа прямого восстановления.

Во **второй главе** представлена методика исследования технологии выплавки стали в ДСП-220 на заводе EZZ Flat Steel с использованием металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора (0,061).

Согласно технологии в ДСП загружают две корзины шихты, состоящей из лома и металлизированного сырья (до 30%), и кусковой кокс. После расплавления шихты шлак частично удаляют и через отверстие в своде осуществляют

непрерывную загрузку металлизованных окатышей, ГБЖ, извести и кокса. Общая кратность шлака на плавках составляла от 10 до 23%.

Затем следует период рафинирования. Целью этого периода является повышение температуры от 1560...1580° С до температуры выпуска 1630...1670° С и получение требуемых низких концентраций фосфора. Эти задачи решаются за счет продувки ванны газообразным кислородом с интенсивностью 0,5...0,6 м³/(т·мин) и присадок извести до 1,5 т (до 7 кг/т). На шлак через инжекторы подают порошок кокса до 1,0 т. В этот период печь обычно отключена.

В таблицах 1, 2, 3 приведены составы стали 1017, губчатого железа и лома. Размеры окатышей: от 9 до 16 мм, ГБЖ имеют размеры 90x60x30 мм. Плотность окатышей-2,8 г/см³, брикетов- 5г/см³. Характеристики базовой технологии выплавки полупродукта с использованием металлизованного сырья представлены в таблице 4 .

Таблица 1 - Требования к химическому составу стали 1017, %

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Al общ	N
мин.	0,048		0,35						0,025	
макс.	0,06	0,03	0,45	0,015	0,005	0,18	0,08	0,08	0,04	0,008
цель	0,055	0,02	0,38	0,01	0,004	0,15	0,04	0,04	0,032	0,007

Таблица 2 - Химический состав губчатого железа (металлизованных окатышей и ГБЖ), %

Металлизация	Fe общ	Fe мет	C	P	S	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
92,61	91,24	84,5	1,67	0,061	0,0026	1,9	1,0	2,9	0,35	0,10

Таблица 3- Принятый для анализа и расчётов химический состав лома, %

C	Si	Mn	S	P	As	Cu	Sn	Cr	Nb	Ni	Al	Co	Fe
0,25	0,37	0,5	0,04	0,036	0,01	0,3	0,01	0,071	0,006	0,12	0,04	0,004	98,23

Таблица 4 - Характеристики базовой технологии выплавки полупродукта в ДСП-220

Операция	Масса шихтовых материалов, т/показатели плавки			Длительность мин		Время под током, мин	
				от	до		
Подготовка печи				0	3	0	
Загрузка корзины №1 (100 т)	лом	МОК и ГБЖ	кокс	3	8	0	
	80	20	2				
Плавление корзины №1				8	26	18	
Непрерывная подача извести и доломита	известь		доломит		С 10-й минуты от начала плавления корзины №1		
	3		0,5				
Загрузка корзины №2 (60 т)	лом	МОК и ГБЖ	известь	доломит	26	33	0
	45	15	3	0,5			

Плавление корзины №2				33	52	19
Первое удаление шлака	Удаляется примерно 50 % шлака			52	56	0
Отбор пробы №1 и измерение температуры	Проба №1 – полный хим. анализ металла, Т = 1560...1580° С			52	56	0
Непрерывная загрузка МОК, ГБЖ и извести через отверстие в своде	МОК и ГБЖ	Известь	кокс (кусок и порошок)	56	80	22
	60...100	3...9	0...1,0			
Второе удаление шлака	Шлак удаляется примерно на 50 %.					
Рафинирование	Печь отключена. Продувка кислородом - 0,5...0,6 м ³ /(т·мин), присадка извести 0...1,6; Порошок кокса через инжектор 0...1,0.			80	85	0
Отбор пробы №2 перед выпуском, измерение температуры	Проба №2 – полный хим. анализ металла и шлака, Т = 1630...1670° С			85	85	
Выпуск	Общая длительность плавки			85		
	Время под током					59

Полученный массив из 183-х плавок подвергли анализу и обработке с целью изучения поведения фосфора при использовании высокофосфористого металлизованного сырья в составе шихты ДСП-220.

Для выявления особенностей технологии плавки стали с применением высокофосфористого металлизированного сырья (0,061 % Р) были проведены 25 плавок, на которых использовалось горячебрикетированное железо, содержащее 0,012 % фосфора.

Состав шлака определяли с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа на приборе XRF Bruker S4 фирмы Bruker AXS Inc. США. Состав металла определяли с использованием эмиссионного спектрометра Spectrolab M9. Концентрацию кислорода измеряли методом ЭДС с использованием датчиков фирмы Sider Electronic Industries Limited. Температуру металла измеряли термопарой ВР 5/20, датчики температуры изготовлены фирмой Sider Electronic Industries Limited, Гонконг.

В третьей главе представлен анализ процесса дефосфорации при выплавке стали из металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора - 0,061%.

Выполнен баланс по фосфору для каждой отдельной плавки при условии, что содержание фосфора в ломе составляет 0,036%. Установлено, что фосфор, в основном, распределяется в системе «металл – шлак». В связи с этим анализ процесса дефосфорации проводился применительно к этой системе.

Показано, что увеличение количества металлизированного сырья в шихте с 26 до 65 % приводит к возрастанию концентрации фосфора в полупродукте с 0,005 до 0,015% (рисунок1) и соответственно снижению степени удаления фосфора (рисунок 2).

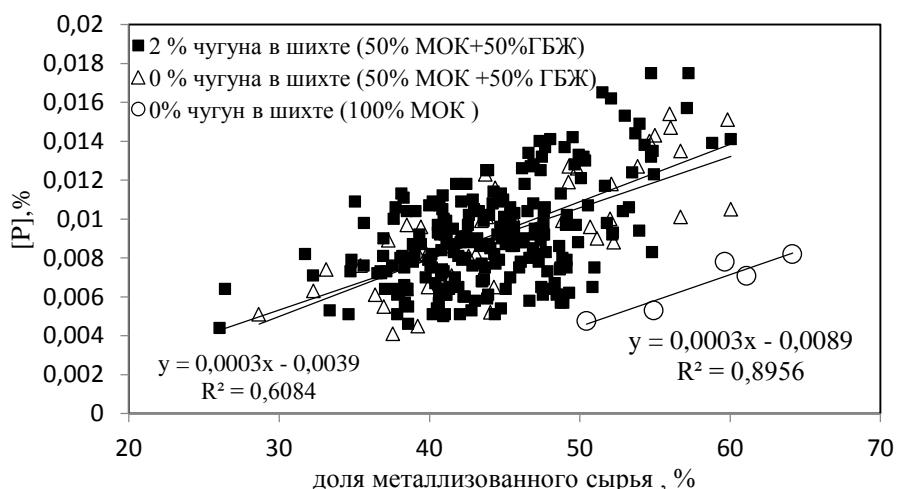


Рисунок 1 – Зависимость содержания фосфора в жидким полупродукте от доли металлизированного сырья в шихте ДСП

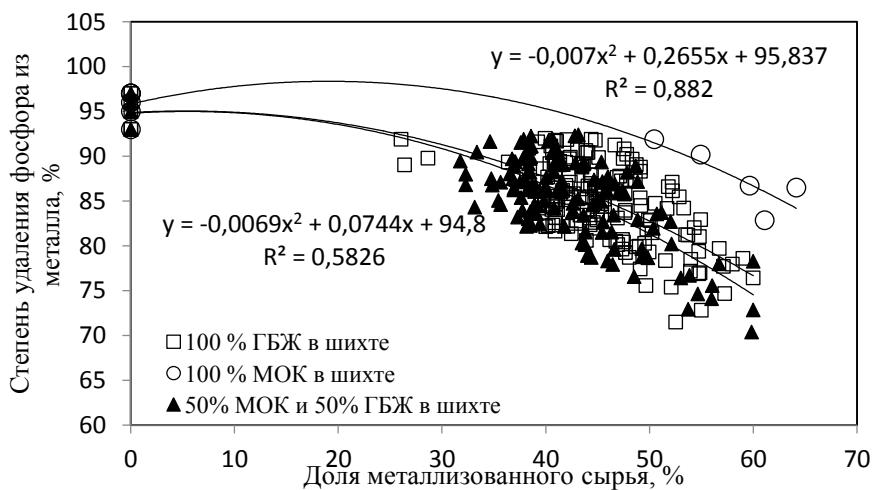


Рисунок 2 – Зависимость степени удаления фосфора из металла от доли металлизированного сырья в шихте

Рисунок 3 показывает, что при плавке стали с использованием только лома в шихте удельный расход извести составляет порядка 50 кг/т, а при замене лома в шихте на 60% металлизованным сырьем расход извести увеличивается и составляет порядка 80 кг/т. Кратность шлака соответственно растёт от 13 до 23%.

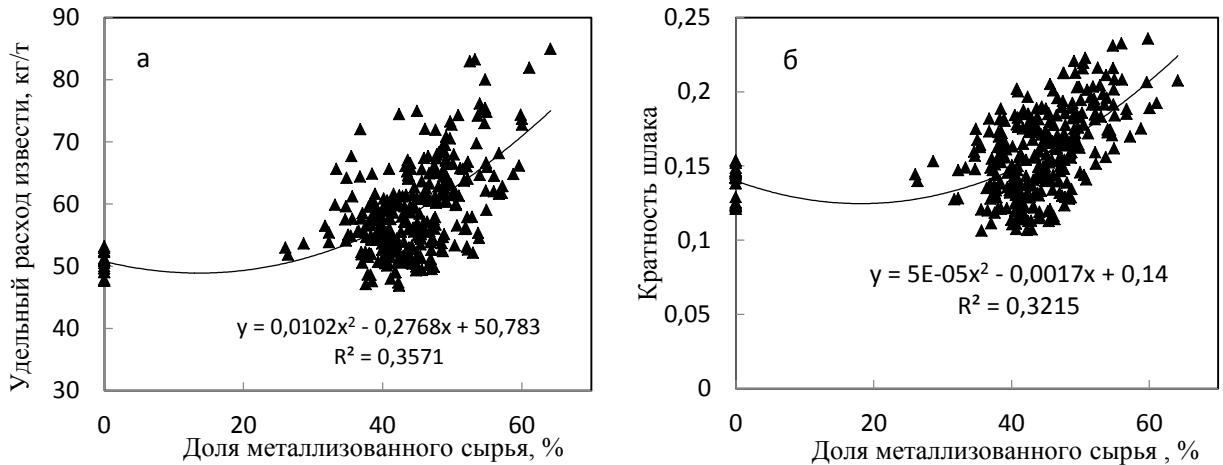


Рисунок 3 – Зависимость удельного расхода извести (а) и кратности шлака (б) от доли металлизированного сырья в шихте

Для оценки полученных экспериментальных результатов проведён соответствующий термодинамический анализ. Равновесное значение коэффициента распределения фосфора L_p рассчитывали, записав реакцию окисления фосфора в форме $[P] + 2,5(FeO) = (PO_{2,5}) + 2,5 Fe$, константа равновесия которой имеет вид:

$$\lg K = \lg \frac{x_{PO_{2,5}} \cdot \gamma_{PO_{2,5}}}{x_{FeO}^{2,5} \cdot \gamma_{FeO}^{2,5} \cdot [P] \cdot f_p} = \frac{1120}{T} - 1,385, \quad (1)$$

Где $x_{PO_{2,5}}, x_{FeO}, \gamma_{PO_{2,5}}, \gamma_{FeO}$ – мольные доли и коэффициенты активности соответствующих оксидов в шлаке;

$[P], f_p$ - концентрация и коэффициент активности фосфора в металле;

Выразим $x_{PO_{2,5}}$ через концентрацию фосфора в шлаке (% P):

$$x_{PO_{2,5}} = \frac{(\% P)}{31 \cdot \Sigma n} \quad (2)$$

где 31- атомная масса фосфора, Σn - сумма молей компонентов шлака в 100г.

Подставим $x_{PO_{2.5}}$ в выражение константы равновесия. После преобразований получим формулу для равновесного коэффициента распределения фосфора

$$L_p = \frac{(\% P)}{[\% P]} = \frac{31 \cdot K \cdot f_p \cdot x_{FeO}^{2.5} \cdot \gamma_{FeO}^{2.5} \cdot \Sigma n}{\gamma_{PO_{2.5}}} \quad (3)$$

Значения γ_{FeO} и $\gamma_{PO_{2.5}}$ вычисляли по теории регулярных ионных растворов.

$$\lg \gamma_{FeO} \approx \lg \gamma_{Fe} = \frac{1000}{T} [2,18x_{Mn}x_{Si} + 5,9(x_{Ca} + x_{Mg})x_{Si} + 10,5x_{Ca}x_P]; \quad (4)$$

где $x_{Fe}, x_{Ca}, x_{Mn}, x_{Mg}, x_{Si}, x_P$ -ионные доли соответствующих катионов в шлаке.

$$\lg \gamma_{PO_{2.5}} \approx \lg \gamma_{(P)} = \lg \gamma_{Fe} - \frac{10500}{T} x_{Ca} \quad (5)$$

Из рисунка 4 видно, что при плавке стали на шихте из 100% лома фактический коэффициент распределения фосфора L_ϕ между металлом и шлаком составляет около 100. При повышении количества смеси 50% ГБЖ и 50% МОК в шихте до 60 % величина L_ϕ снижается до 15. При непрерывной подаче только металлизованных окатышей при 60% сырья L_ϕ составляет 40.

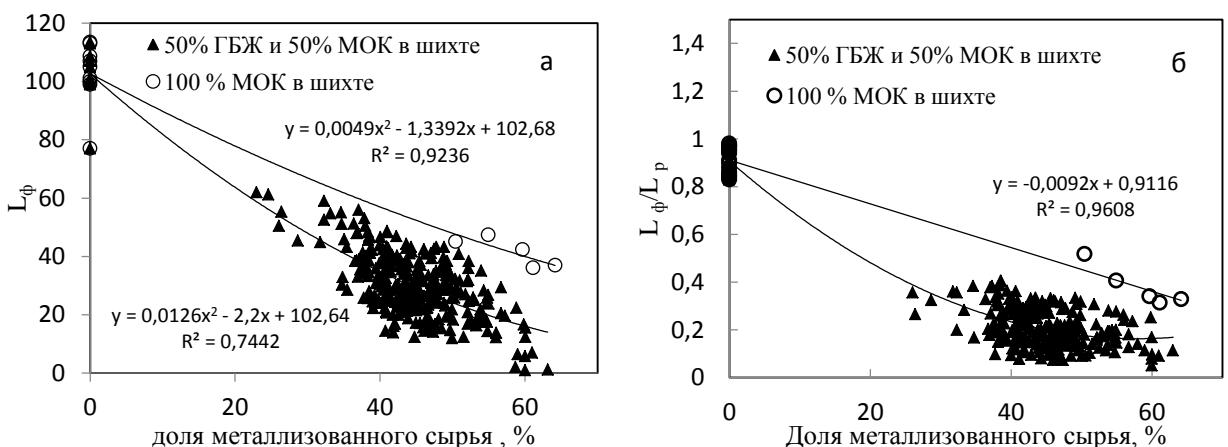


Рисунок 4 – Зависимость фактического коэффициента распределения фосфора (а) и относительной эффективности процесса дефосфорации L_ϕ/L_p (б) от доли металлизованных окатышей и ГБЖ в шихте (загрузка корзинами и затем непрерывная загрузка)

Установлено, что при плавке металлизованного сырья реакция дефосфорации (6) достаточно далека от равновесия; степень достижения равновесия L_ϕ/L_p составляет 0,1...0,4. При плавке лома эта величина близка к 1.

Для эффективной дефосфорации при плавке металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора необходимо обеспечить следующие условия

(рисунок 5 и 6): содержание оксидов железа в шлаке должно составлять 25...30%; основность шлака-2,5...3,0 и температура не выше 1635° С.

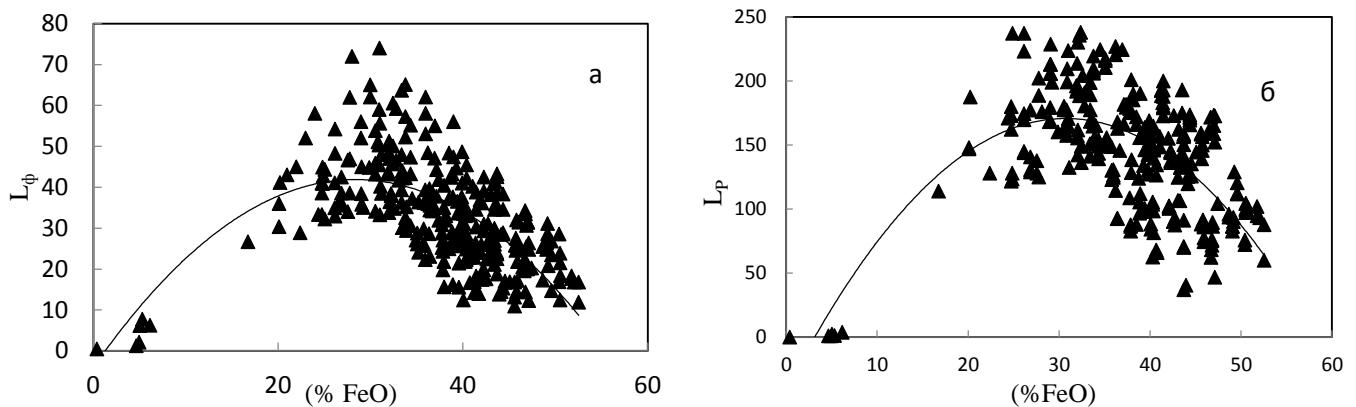


Рисунок 5 – Фактический (а) и равновесный (б) коэффициенты распределения фосфора между металлом и шлаком в зависимости от содержания оксида железа в шлаке

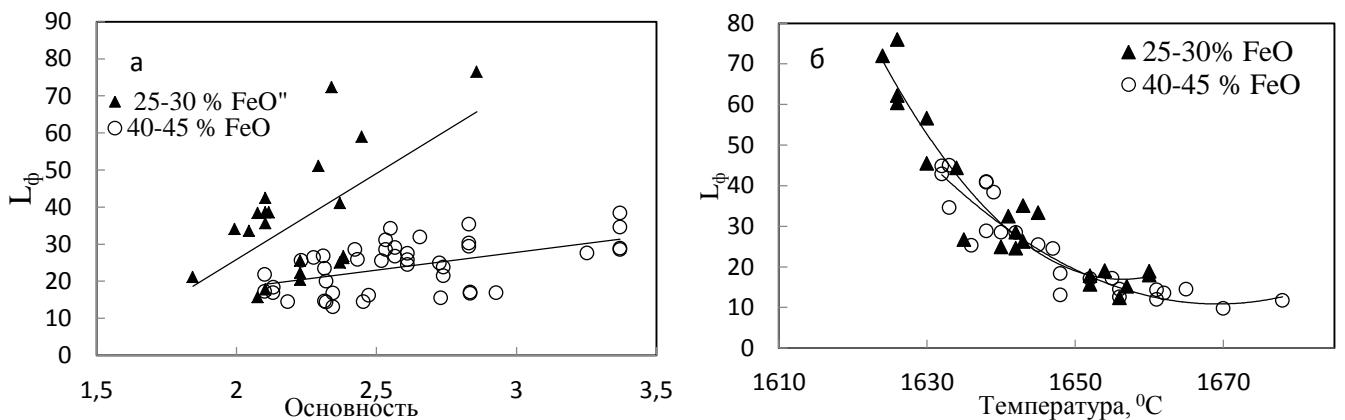


Рисунок 6 – Фактический коэффициент распределения фосфора в зависимости от основности шлака (а) и температуры (б) при различном содержании FeO в шлаке

При дефосфорации протекают следующие реакции:



При соответствующих условиях может протекать реакция восстановления P_2O_5 углеродом



Из предварительного термодинамического анализа процессов довосстановления металлизованного окатыша при его нагреве и плавлении

следует, что карботермическое восстановление фосфора может пройти практически полностью и металлический окатыш попадает в жидкий металл, экстрагировав в себя фосфор. То есть дефосфорация металла при плавке губчатого железа происходит не из-за прямого перехода P_2O_5 из окатышей в шлак, а по схеме: фосфор МОК или ГБЖ переходит в металлический расплав, далее при создании определённых условий фосфор окисляется и переходит в шлак.

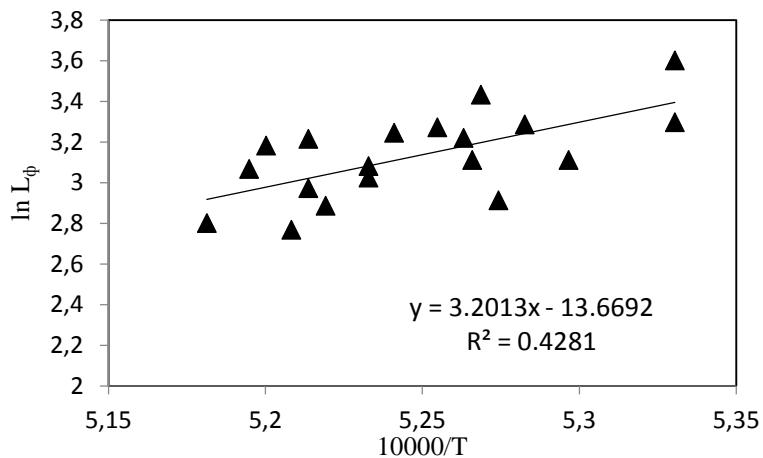


Рисунок 7 – Зависимость фактического коэффициента распределения фосфора между металлом и шлаком по окончании периода рафинирования перед выпуском металла из печи от обратной температуры

Из сравнения экспериментальных данных по зависимости фактического коэффициента распределения фосфора между металлом и шлаком (рисунок 7) и равновесных характеристик реакций 6, 7 и 8 следует, что реакцию (6) можно рассматривать как ведущую реакцию, обеспечивающую удаление фосфора, а реакцию (8), как ограничивающую процесс в целом и определяющую полноту дефосфорации. Подтверждением этой схемы взаимодействий является то обстоятельство, что экспериментальная зависимость $L=(P)/[P]$ от температуры определяется эффективной энталпийей $\Delta H_{\text{экспер}} = -266156$ Дж/моль, которая гораздо ближе к теоретической, определяемой с учётом реакции рефосфорации $\Delta H = -\Delta H_8^0 = -270496$ Дж/моль, чем к энталпии реакции (6) $\Delta H_6^0 = -21442$ Дж/моль.

Полнота окисления фосфора по реакции $[P] + 2,5 [O] = (PO_2)_5$ определяется фактической концентрацией кислорода в металле, которая зависит от полноты питающей реакции $(FeO) = Fe + [O]$ и реакции окисления углерода $[C] + [O] = CO$. Для оценки соотношения этих процессов на рисунке 8 приведена зависимость

фактических и равновесных концентраций кислорода от концентрации углерода при плавке металлизированного сырья и лома в ДСП в интервале температур 1626...1660°C. Представленные на рисунке данные получены на плавках, где доля металлизированного сырья составляла 44...60 %. Из рисунка видно, что равновесные со шлаком концентрации кислорода при плавке металлизированного сырья и лома находятся на одном уровне (0,13...0,16 %). В то же время, при одном и том же содержании углерода (например, 0,05 %), фактическая концентрация кислорода в ванне при плавке лома составляет примерно 0,11 %, что существенно выше, чем при плавке губчатого железа - 0,065 %. Из приведенных цифр становится очевидно, что при прочих равных условиях полнота процесса дефосфорации при плавке МОК и ГБЖ должна быть значительно ниже, чем при плавке лома.

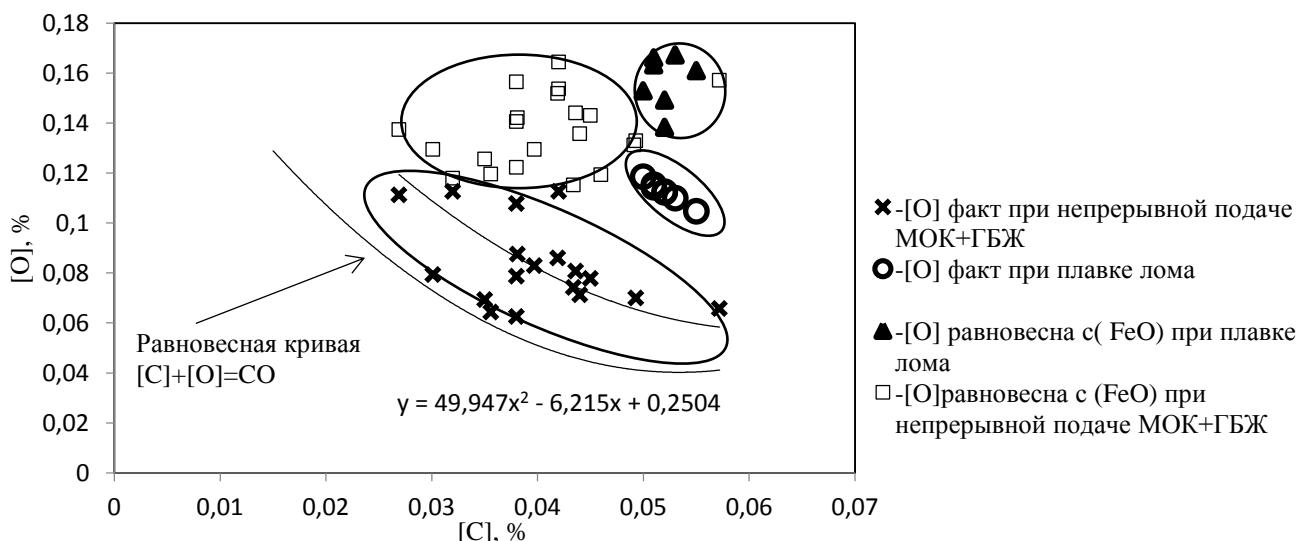


Рисунок 8– Зависимость фактических и равновесных концентраций кислорода от концентрации углерода при плавке металлизированного сырья и лома в ДСП в интервале температур 1626...1660°C

В рамках предложенной схемы процесса дефосфорации при плавке металлизированного сырья (реакции 6, 7 и 8) можно оценить роль каждой из этих реакций в зависимости от концентрации углерода.

При фактических концентрациях компонентов металла и шлака, давлении CO 1,03 атм изменение энергии Гиббса для каждой из реакций 6,7 и 8 рассчитано по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_6 = \Delta G_6^0 + RT \ln K_{\text{факт}} = \Delta G_6^0 + RT \ln \left(\frac{x_{PO_{2,5}} \cdot \gamma_{PO_{2,5}} \cdot a_{Fe}}{[P] \cdot f_P \cdot x_{FeO}^{2,5} \cdot \gamma_{FeO}^{2,5}} \right),$$

$$\Delta G_7 = \Delta G_7^0 + RT \ln K_{\phi_{акм}} = \Delta G_7^0 + RT \ln \left(\frac{P_{CO} \cdot a_{Fe}}{[C] \cdot f_C \cdot x_{FeO} \cdot \gamma_{FeO}} \right),$$

$$\Delta G_8 = \Delta G_8^0 + RT \ln K_{\phi_{акм}} = \Delta G_8^0 + RT \ln \left(\frac{[P] \cdot f_P \cdot P_{CO}^{2,5}}{x_{PO_{2,5}} \cdot \gamma_{PO_{2,5}} \cdot [C]^{2,5} \cdot f_C^{2,5}} \right).$$

Значение f_C определяли по параметрам взаимодействия. Коэффициент активности γ_{FeO} вычисляли по теории регулярных ионных растворов В.А. Кожеурова. Значение P_{CO} приняли равным 1,03 атм в связи с тем, что была учтена толщина шлака.

При концентрации углерода менее 0,045% величина ΔG_6 реакции дефосфорации становится более отрицательной, чем ΔG_7 и ΔG_8 . То есть дефосфорацию целесообразно проводить при концентрации углерода в ванне металла 0,045 % и менее, так как при более высоком содержании углерода возможно протекание процесса рефосфорации.

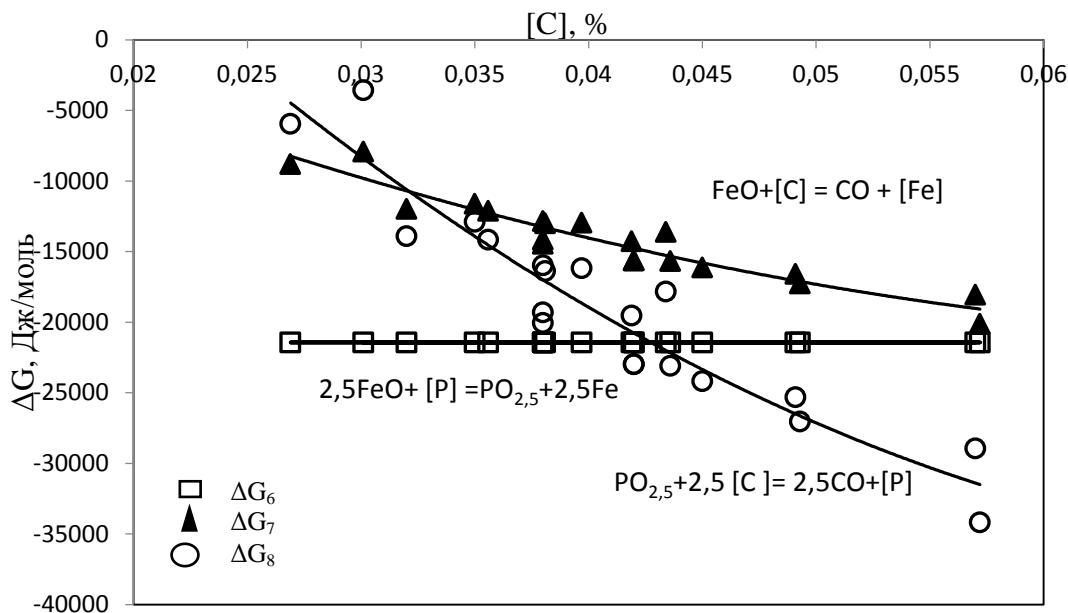


Рисунок 9- Изменение энергии Гиббса реакций дефосфорации, обезуглероживания и рефосфорации в зависимости от концентрации углерода в ванне ДСП. Точками на графике показаны результаты расчёта ΔG для каждой отдельной плавки

На рисунке 10 показано, что повышение расхода порошка кокса с 2 до 11 кг/т в период непрерывной подачи и рафинирования приводит к увеличению содержания фосфора с 0,010 до 0,015 %. Это указывает на то, что протекает реакция рефосфорации (8) и фосфор переходит из шлака в металл. Следовательно в эти периоды расход кокса (порошок и кусок) необходима минимизировать.

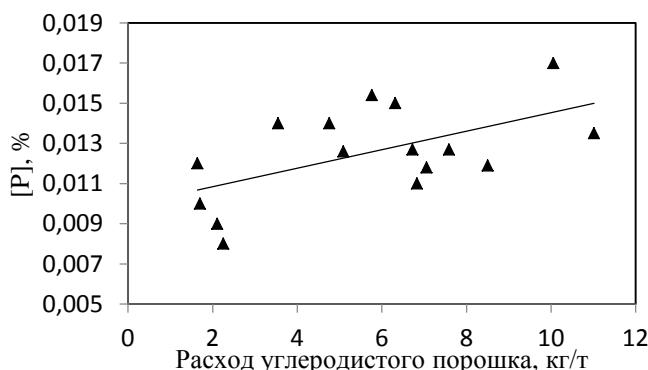


Рисунок 10- Зависимость концентрации фосфора в полупродукте перед выпуском от удельного расхода углеродистого порошка при концентрации углерода в металлической ванне $0,04 \pm 0,01\%$ и температуре $1631 \pm 25^\circ\text{C}$

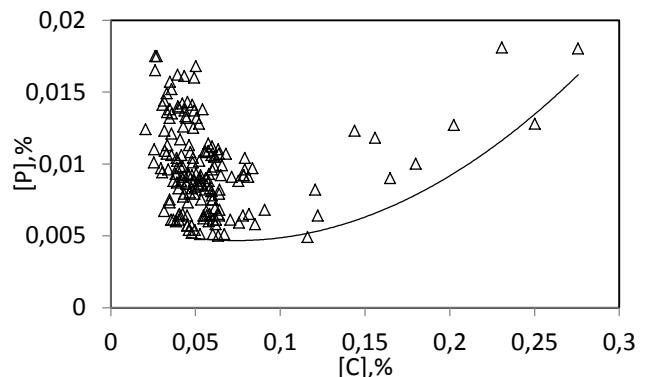


Рисунок 11— Зависимость концентрации фосфора от содержания углерода в ванне.
Линия отвечает минимальным концентрациям фосфора

Повышение концентрации углерода с 0,02 до 0,25 % приводит к росту минимального содержания фосфора с 0,005 до 0,018 % (рисунок 11), что также указывает на развитие процесса рефосфорации. Значительный разброс точек при низких концентрациях углерода вызван тем, что при этом затрудняется вспенивание шлака, и для сохранения вспенивания отдают повышенное количество порошка кокса на шлак, что может привести к рефосфорации.

Проведенный анализ процесса дефосфорации показывает, что при низких температурах этот процесс достаточно близок к равновесию согласно реакции (6), так как при низких температурах затруднено протекание реакции обезуглероживания. При высоких температурах реакция обезуглероживания (восстановление оксидов фосфора углеродом) получает развитие и начинаются процессы рефосфорации. В связи с этим для получения низких концентраций фосфора в полупродукте необходимо следующее. Выпускать полупродукт из ДСП с минимально возможной температурой. Нагревать металл перед выпуском как можно быстрее, чтобы не успел пройти процесс рефосфорации. Для снижения рефосфорации перед нагревом необходимо иметь в печи минимально возможное

количество шлака (в то же время шлака должно быть достаточно, чтобы защитить металл от насыщения азотом). В рафинировочный период нецелесообразно давать на шлак избыток кокса, так как это приводит восстановлению фосфора из шлака.

В главе 4 выполнен анализ технологии выплавки стали в ДСП-220 с использованием в шихте металлизованных окатышей и ГБЖ с повышенным содержанием фосфора. При увеличении в шихте доли металлизованного сырья (50% ГБЖ+50% МОК) с повышенным содержанием фосфора от нуля до 60 % расход электрической энергия возрастает от 400 до 600 кВт·ч/т, время под током увеличивается от 46 до 68 минут, общее время плавки тоже возрастает с 63 до 100 минут (рисунок 12). Плавка металлизированного сырья с пониженным содержанием фосфора (0,012%) характеризуется близкими значениями расхода энергии и времени плавки.

Показано, что применение металлизированного сырья при выплавке стали обеспечивает значительное снижение концентрации меди, хрома, никеля и олова. Их общее количество снижается примерно в три раза (от 0,75 до 0,25 %) вне зависимости от содержания фосфора.

Показано (рисунок 13), что при непрерывной загрузке металлизированного сырья в ДСП целесообразно использовать не горячебрикетированное железо, а металлизованные окатыши. Это обеспечивает получение более низких (примерно в полтора раза) концентраций фосфора в полупродукте и повышение выхода жидкого на 3-5 %. Это можно объяснить тем, что при использовании ГБЖ наблюдается повышенное (до 50 %) содержание FeO в шлаке. Применение окатышей обеспечивает 30-35 % FeO в шлаке, что близко к оптимальному. В то же время коэффициент активности оксида железа в шлаке при плавке окатышей составляет 2,6 вместо 1,5 при ГБЖ, что приводит к росту активности оксидов железа с 0,5 до 0,75 при переходе от ГБЖ к окатышам. Время под током при непрерывной загрузке окатышей также на 10 – 20 % меньше, чем при подаче ГБЖ.

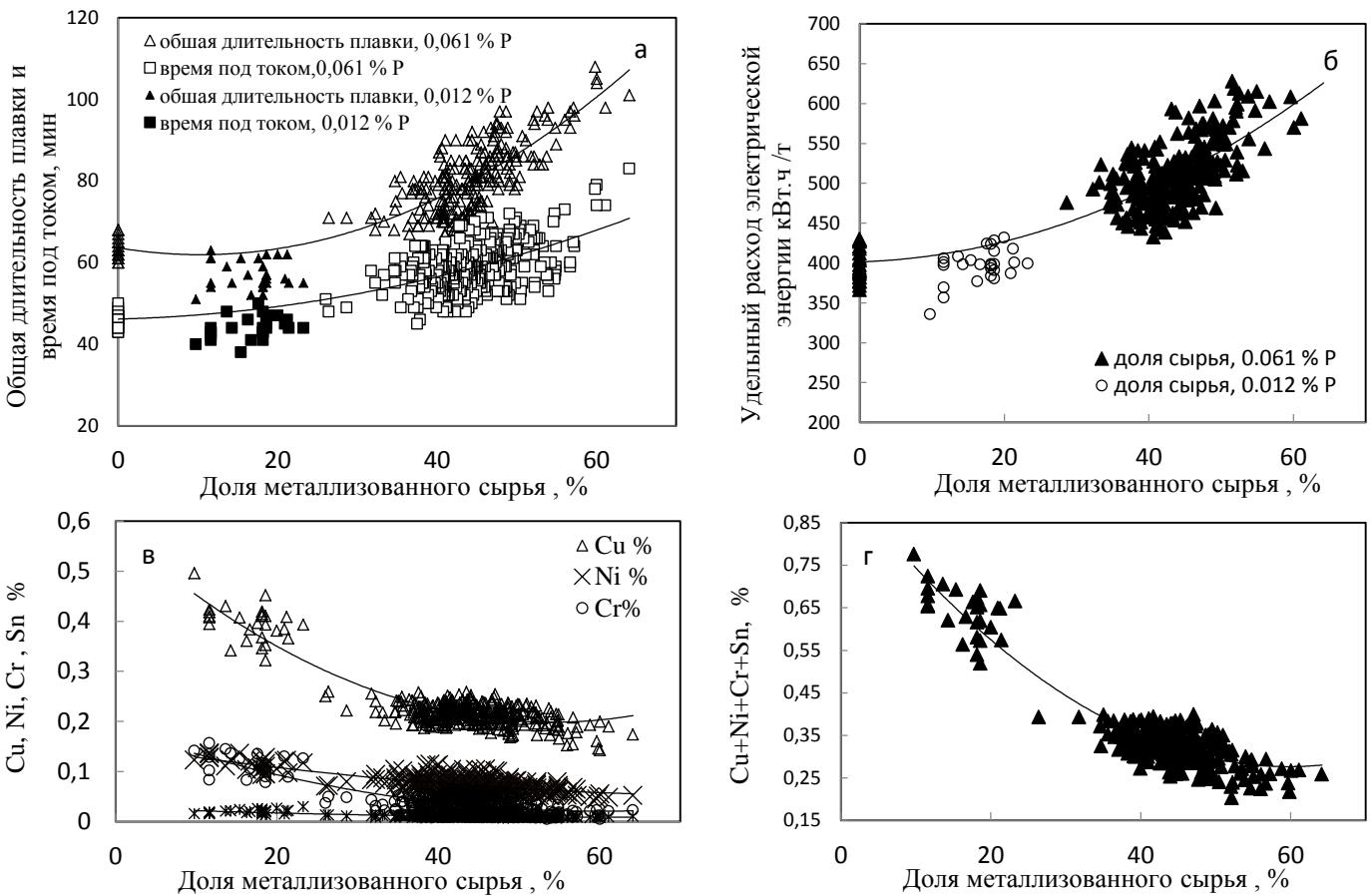


Рисунок 12 – Зависимость общей длительности плавки и времени под током (а), удельного расхода электрической энергии (б), содержания меди, хрома, никеля и олова (в) и суммы концентраций меди, хрома, никеля и олова (г) от доли metallизированного сырья в шихте (ГБЖ и МОК)

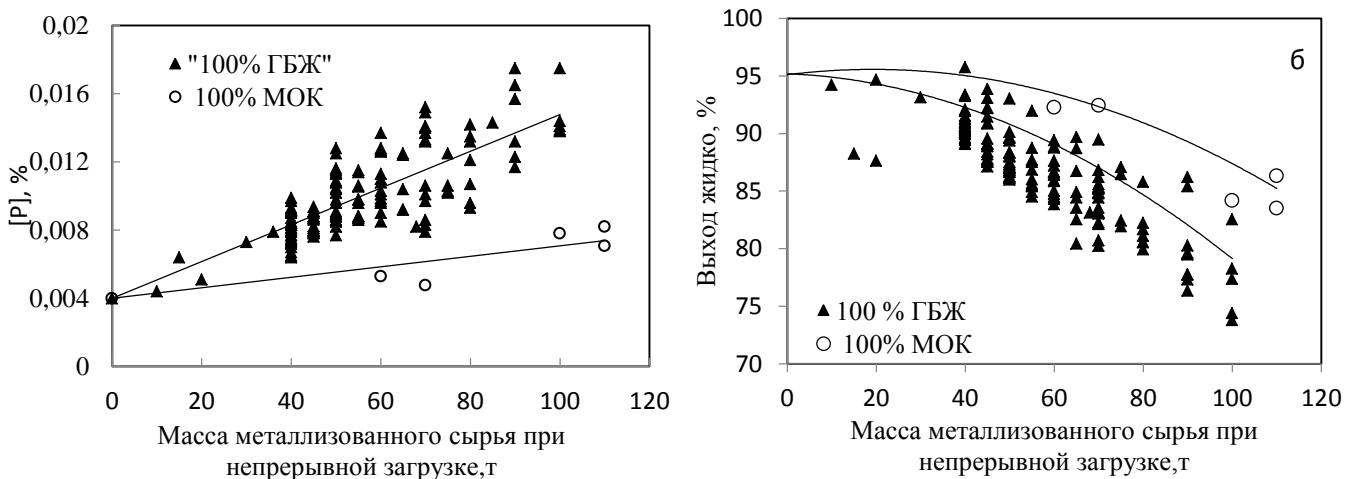


Рисунок 13 – Влияние вида metallизированного сырья (ГБЖ или окатыши), загружаемого в печь непрерывно, на содержание фосфора в жидком полупродукте перед выпуском (а) и выход жидкого металла (б)

Предложена усовершенствованная технология плавки стали в высокомощной ДСП-220 с использованием metallизированного сырья. Технология предполагает применение при непрерывной загрузке только metallизованных

окатышей. При необходимости использовать ГБЖ предложено загружать его порционно вместе с ломом в количестве 20 - 25 % от массы шихты в каждой корзине. Анализ практики работы завода EZZ Flat Steel показывает возможность реализации усовершенствованной технологии. По варианту близкому к предлагаемому проведено 5 плавок (таблица 7). Показано, что содержание фосфора в полуфабрикате снизилось с 0,0160 - 0,0082 до 0,0080 - 0,0050 %, удельный расход электроэнергии уменьшился с 519 до 485 кВт·ч/т, время под током снизилось с 58-66 до 50-55 минут и выход годного повысился на 3-5 %.

Таблица 7 – Сравнение базовой и новой технологии плавки металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора (0,061% P)

	Базовая технология				Новая технология			
Масса шихты, т	212				212			
Количество плавок	126				5			
шихта	Лом	МОК	ГБЖ	Сумма	Лом	МОК	ГБЖ	Сумма
Корзина №1, %	37 78т	4,5 10т	4,5 10т	46 98т	37 78т	4,5 10т	4,5 10т	46 98т
Корзина №2, %	20 42т	3,5 7,5т	3,5 7,5т	27 57т	20 42т	3,5 7,5т	3,5 7,5т	27 57т
Непрерывная загрузка, %	0	0	27 57т	27 57т	0	27 57т	0	27 57т
Сумма, %	57 121т	8 17т	35 74т	100 212т	57 121т	35 74т	8 17т	100 212т
Полупродукт, [P] %	0,0082-0,016				0,005- 0,0080			
Основность	2,51				2,28			
Расход извести, кг/т	45-85				45-62			
Расход кислорода, м ³ /т	38				35,4			
Общий расход кокса, кг/т	22,35				17,45			
Расход природного газа, м ³ /т	3				3,3			
Расход электроэнергии, кВт*ч/т	519				485			
Время под током, мин	58-66				50-55			
Выход жидкого металла, %	77-87				83-92			

В пятой главе выполнен анализ технологии выплавки стали с использованием в шихте лома и до 25% ГБЖ с содержанием фосфора 0,012%. Шихту загружали тремя корзинами с массами лома и ГБЖ (в тоннах): 80 и 20 в первой, 50 и 20 во второй, 30 и 10 в третьей корзине. После проплавления трёх корзин идёт период рафинирования, в ходе которого нагревают металл и скачивают шлак. При этой технологии наблюдается большой разброс

концентраций фосфора в полупродукте: от 0,005 до 0,03 % (рисунок 14), что делает это технологию неэффективной.

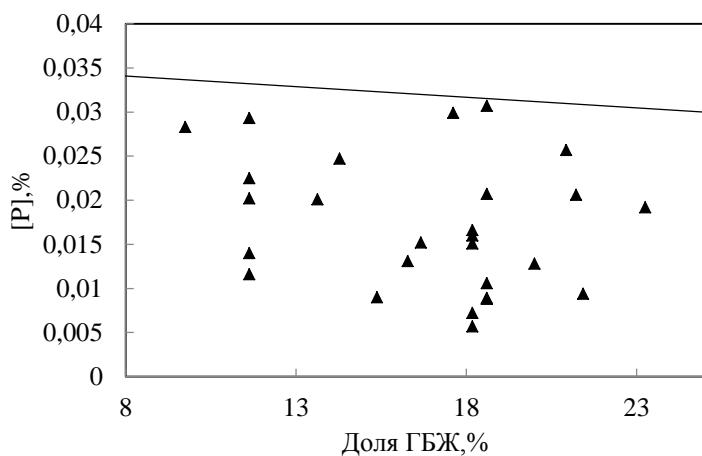


Рисунок 14 –Содержание фосфора в жидким полупродукте перед выпуском из ДСП в зависимости от доли ГБЖ в шихте. Точки - экспериментальные данные. Линия на графике отвечает уравнению $[P] = 0,036 - 0,00024 \cdot \% \text{ГБЖ}$, учитывающему разбавление шихты по фосфору низкофосфористыми брикетами.

На рисунке 15 представлены основные характеристики процесса удаления фосфора в зависимости от доли низкофосфористого ГБЖ: степень удаления, коэффициент распределения, степень достижения равновесия реакции дефосфорации (6) и кратность шлака. Видно, что все эти характеристики отличаются нестабильностью. Коэффициент распределения и степень достижения равновесия с повышением доли низкофосфористого ГБЖ снижаются, что по видимому так же, как при использовании высокофосфористого сырья, связано с протеканием реакции рефосфорации. В противоположность этому кратность шлака не повышается, а снижается. Это делает необходимым исследование влияния основных факторов плавки: - содержания (FeO) в шлаке, основности, температуры и концентрации углерода в металле.

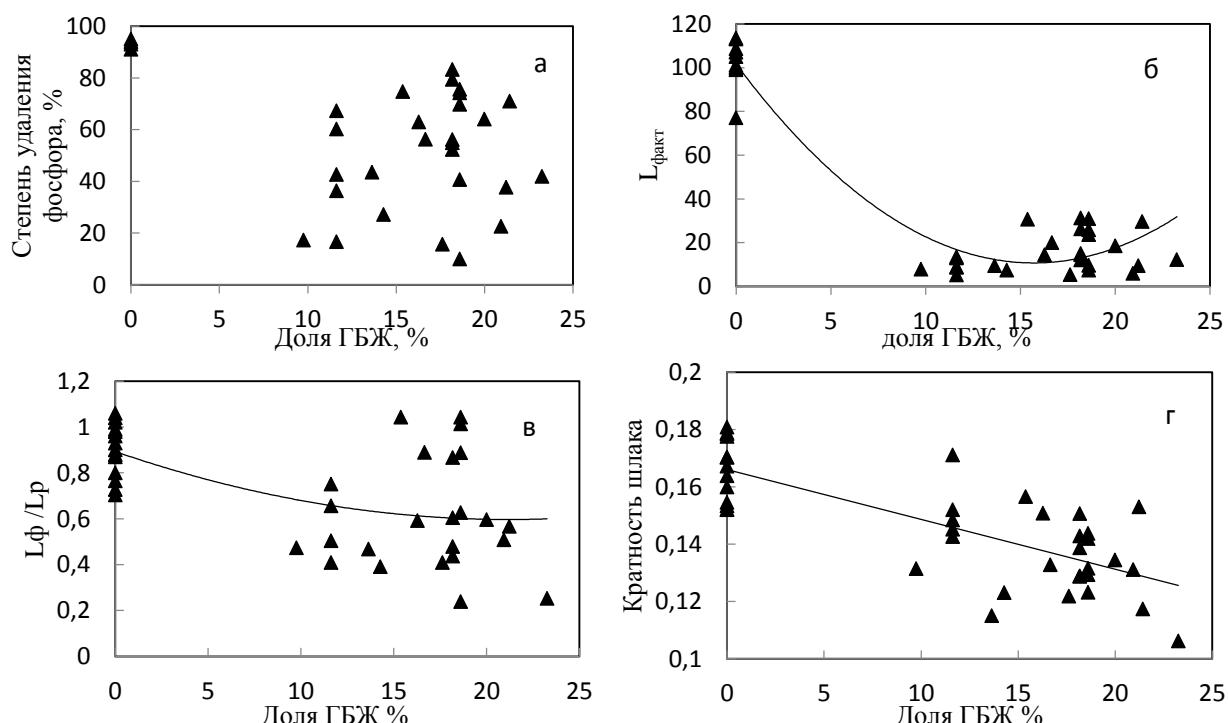


Рисунок 15 –Зависимость степени удаления фосфора (а), фактического коэффициента распределения фосфора (б), степени достижения равновесия реакции дефосфорации (в) и кратности шлака (г) от доли ГБЖ в шихте

Как видно из рисунка 16 значение $L_{\text{факт}}$ и $L_{\text{равн}}$ растут с повышением концентрации FeO в шлаке, что отвечает зависимости, полученной для высокофосфористого металлизированного сырья (рисунок 5). Фактическое содержание FeO в шлаке зависит от концентрации углерода в ванне (рисунок 18.а). Шлак при этом является сильно окислительным, так как экспериментальные точки существенно выше равновесного содержания FeO в шлаке.

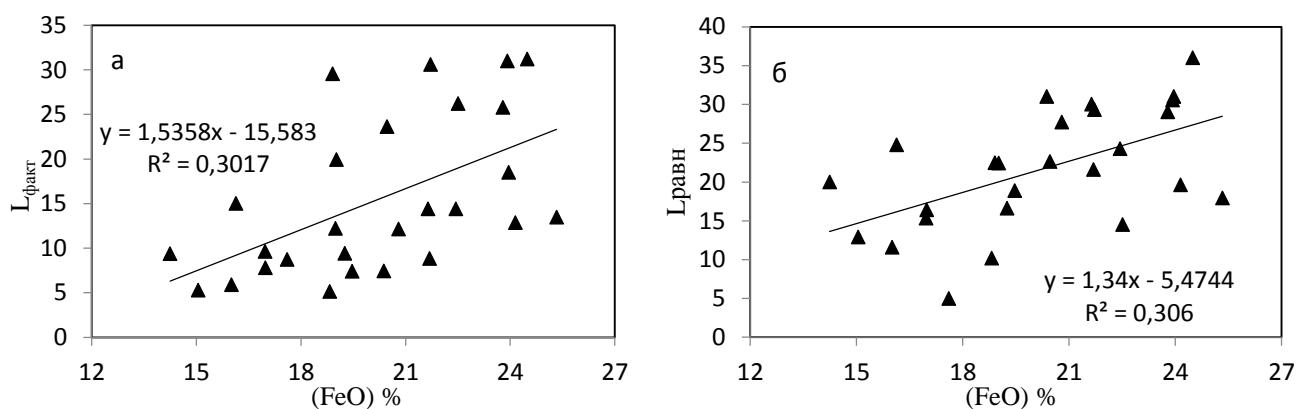


Рисунок 16 – Зависимость фактического коэффициента распределения фосфора(а) и равновесного коэффициента распределения фосфора (б) от содержания монооксида железа в шлаке

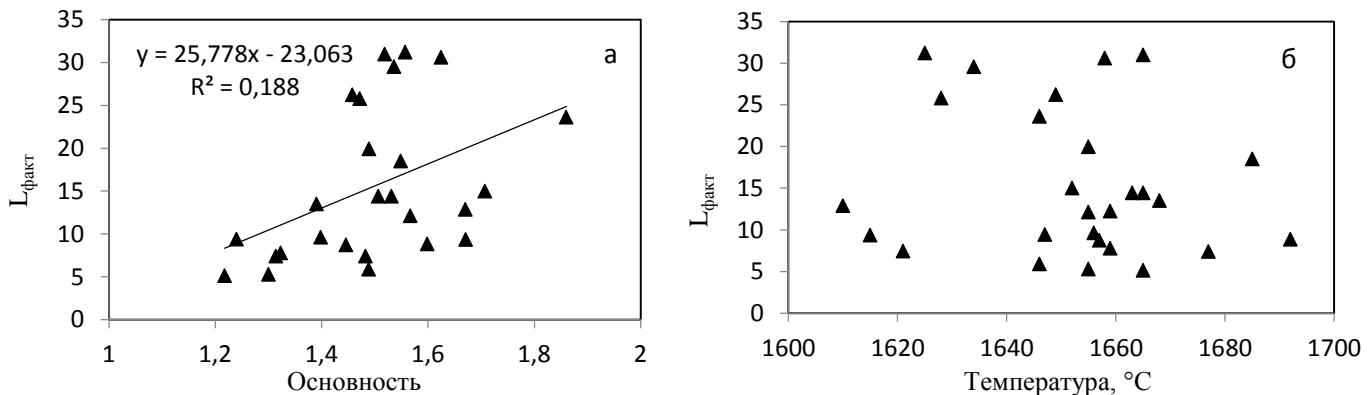


Рисунок 17– Зависимость фактического коэффициента распределения фосфора от основности шлака (а) и температуры ванн (б)

Зависимость фактического коэффициента распределения фосфора от основности шлака (рисунок 17) носит тот же известный характер (рисунок 6): с повышением основности $L_{\text{факт}}$ растёт. Согласно общим представлениям величина $L_{\text{факт}}$ должна понижаться с повышением температуры, однако, из данных представленных на рисунке 17б этого не следует. Видно, что фактический коэффициент распределения фосфора не зависит от температуры. Вероятно,

влияние температуры в данном случае мало из-за низкой основности (малой величины $\gamma_{\text{PO}_2,5}$) и колебания концентрации углерода в широком интервале: от 0,06... 0,32 %.

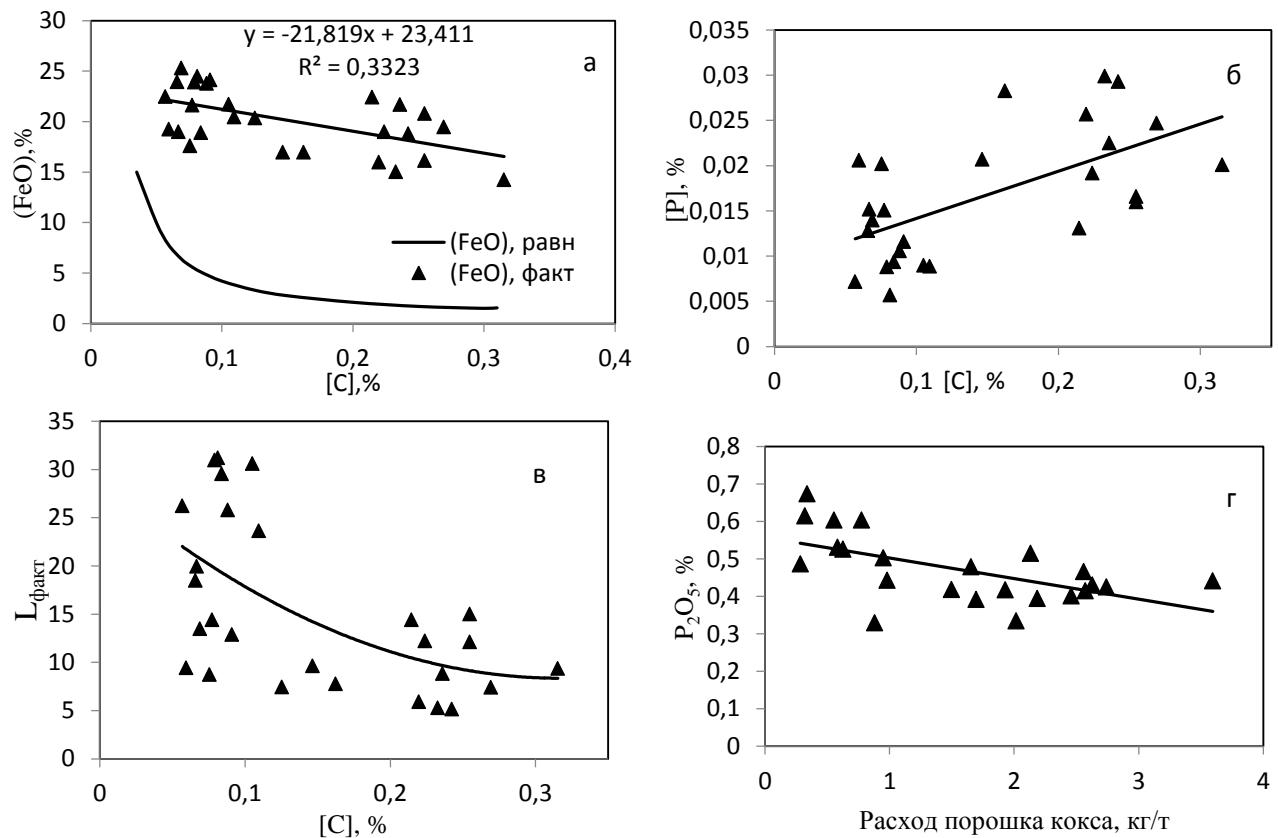


Рисунок 18 – Зависимость содержания оксида железа в шлаке (а), содержания фосфора в полупродукте (б) и фактического коэффициента распределения фосфора (в) от концентрации углерода в полупродукте, а также зависимость содержания P_2O_5 в шлаке от расхода порошка кокса (г)

В главе 3 показано значительное влияние содержания углерода в ванне на концентрацию фосфора в металле и на значение $L_{\text{факт}}$. Из рисунка 18 видно, что и в случае плавки низкофосфористого ГБЖ эта закономерность соблюдается – с повышением концентрации углерода в ванне содержание фосфора растёт, а величина $L_{\text{факт}}$ снижается. Эту закономерность можно связать с развитием процесса рефосфорации по реакции (8). Снижение концентрации P_2O_5 в шлаке при повышении расхода порошка кокса в период рафинирования (рисунок 18 г) подтверждает этот механизм.

Эффективность данной технологии с использованием металлизованного сырья можно повысить за счет оптимизации процессов дефосфорации и замены

низкофосфористого горячебрикетированного железа более дешевым высокофосфористым. Оптимизация процессов дефосфорации предполагает обезуглероживание полуупродукта до концентрации углерода 0,04% и менее с последующим науглероживанием металла порошком кокса в ковше на выпуске из печи. Для этого предложено снизить общую массу вводимого в печь углерода с 3500 до стехиометрической кислороду массы 2000кг.

ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Проведено исследование технологии выплавки стали в дуговой печи вместимостью 220 т (завод EZZ Flat Steel, Египет) с использованием в шихте металлизованных окатышей и горячебрикетированного железа с содержанием фосфора 0,012 и 0,061%. Анализ поведения фосфора базировался на данных для 208 плавок. Из сравнения экспериментальных и равновесных данных следует, что реакция $[P] + 2,5(FeO) = (PO_{2,5}) + Fe$ является ведущей, обеспечивающей дефосфорацию, а реакция рефосфорация $(PO_{2,5}) + 2,5[C] = [P] + 2,5CO$ определяет полноту удаления фосфора. Анализ рассчитанных для каждой плавки по изотерме Вант-Гоффа фактических энергий Гиббса реакций окисления фосфора, углерода и железа показывает, что дефосфорацию целесообразно проводить при концентрации углерода в ванне металла менее 0,045%, так как при более высоком содержании углерода возможно протекание процесса рефосфорации.

2. Показано, что увеличение доли металлизованного сырья с повышенным содержанием фосфора (0,061 %) в шихте от 10 до 63 % приводит к возрастанию концентрации фосфора в полуупродукте от 0,005 до 0,017 %. Расход электрической энергии при этом возрастает от 400 до 600 кВт·ч/т, время под током с 45 до 68 минут, общее время плавки с 55 до 100 минут, расход извести увеличивается с 50 до 80 кг/т.

3. Выполнен баланс по фосфору для каждой отдельной плавки. Установлено, что фосфор, в основном, распределяется в системе «металл – шлак». В связи с этим анализ процесса дефосфорации проводился применительно к этой системе.

4. При плавке металлизированного сырья степень достижения равновесия L_{ϕ}/L_P реакции окисления фосфора оксидами железа $[P] + 2,5(FeO) = (PO_{2,5}) + Fe$ составляет 0,1...0,4. При плавке лома эта величина близка к единице.

5. С повышением массы непрерывно загружаемого ГБЖ от 0 до 100 т (50% от массы шихты) коэффициент распределения фосфора снижается с 40 до 15, что связано с понижением концентрации кислорода в металле с 0,10 % (при плавке лома) до 0,06 % при подаче углеродсодержащих материалов на поверхность шлака, концентрация фосфора в полупродукте при этом повышается от 0,004 до 0,014%.

6. При непрерывной загрузке только металлизованных окатышей также наблюдается снижение коэффициента распределения фосфора и повышение концентрации фосфора в полупродукте. Однако, уровень концентрации фосфора примерно в полтора раза ниже, чем при подаче ГБЖ. Это можно объяснить тем, что при замене ГБЖ на окатыши активность оксида железа в шлаке повышается с 0,5 до 0,75. При непрерывной подаче смеси (50% МОК и 50%ГБЖ) результат получается такой же, как при использовании только ГБЖ.

7. Предложена усовершенствованная технология плавки стали в высокомощной дуговой печи ДСП-220 с использованием металлизированного сырья с повышенным до 0,061% содержанием фосфора. Технология предполагает применение при непрерывной загрузке только металлизованных окатышей. При необходимости использовать ГБЖ предложено загружать его в корзины вместе с ломом в количестве 20 - 25 % от массы шихты в каждой корзине. По варианту близкому к предлагаемому проведено 5 плавок. Показано, что содержание фосфора в полупродукте снизилось с 0,016 - 0,008 до 0,008- 0,005 %, удельный расход электроэнергии уменьшился с 519 до 485 кВт·ч/т, время под током - с 58-66 до 50-55 минут и выход годного повысился на 4 % за счёт снижения угара и уменьшения концентрации FeO в шлаке.

8. Выполнен анализ технологии выплавки строительной стали с использованием в шихте лома и до 25% ГБЖ с низким содержанием фосфора - 0,012%, загружаемого вместе с ломом. При этом наблюдается большой разброс

содержаний фосфора (от 0,005 до 0,03 %) и углерода в полупродукте (от 0,05 до 0,3%). Поведение фосфора зависит от концентрации углерода в металле, основности и окисленности шлака так же, как и при плавке металлизованного сырья с повышенным содержанием фосфора.

9. Для совершенствования технологии выплавки строительной стали предложено снизить общую массу вводимого в печь углерода с 3500 до стехиометрической кислороду массы 2000кг. Концентрацию углерода в полупродукте необходимо иметь на уровне 0,05-0,06%, что позволит заменить дорогостоящее низкофосфористое сырьё более дешёвым высокофосфористым.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Хассан А.И., Котельников Г. И., Семин А. Е., Мегахед Г. М. Анализ процесса дефосфорации при выплавке стали из металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора // Черные металлы. - 2015. №1.- С.- 12-18.

2. Хассан А.И., Котельников Г. И., Семин А. Е., Мегахед Г. М. Анализ технологии выплавки стали с использованием в шихте металлизированных окатышей и HBI железа с повышенным содержанием фосфора // Черные металлы. - 2015.- №5.- С.- 64-69.

3. Hassan A.I, Kotelnikov G. I, Semin A. E, Megahed G. M. Phosphorous Behavior in Electric Arc Furnace Steelmaking with the Melting of High Phosphorous Content Direct Reduced Iron // 24th International Conference on Metallurgy and Materials. Hotel Voronez I, Brno, Czech Republic, EU, 3-5 June 2015., P.40.

4. Хассан А.И., Котельников Г. И., Семин А. Е., Мегахед Г. М. Технология плавки стали в ДСП с использованием металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург: Уральский рабочий, 2015. – 624с.

Отзыв

научного руководителя – доцента Г. И. Котельникова на диссертационную работу Хассан Абдельрхман Ибрахим Абдельмоати Мохамед на тему «Исследование технологии плавки металлизированного сырья с различным содержанием фосфора в ДСП с целью повышения эффективности производства стали», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02- «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Соискатель Хассан Абдельрхман Ибрахим Абдельмоати Мохамед 1980 года рождения подготовил диссертацию в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» Министерства образования и науки Российской Федерации на кафедре металлургии стали и ферросплавов института ЭкоТех.

В 2008 году Хассан Абдельрхман Ибрахим Абдельмоати Мохамед окончил Инженерный факультет Университета «Аль-Азхар», Каир, Египет по специальности «Горно-нефтяная техника» (Горно-металлургическая). С 2012 по 2013 год изучал русский язык на подготовительных курсах МИСиС. В 2013 году поступил в аспирантуру на кафедру металлургии стали и ферросплавов «МИСиС».

За время обучения в аспирантуре им проведено исследование технологии выплавки стали с дуговой печи вместимостью 220 т (завод EZZ Flat Steel, Египет) с использованием в шихте металлизированных окатышей и горячебрикетированного железа с различным содержанием фосфора. Анализ поведения фосфора базировался на данных для 208 плавок. Установлено, что реакция окисления фосфора является ведущей, обеспечивающей его удаление, а реакция восстановления углеродом определяет полноту дефосфорации. Показано, что дефосфорацию целесообразно проводить при концентрации углерода в ванне металла менее 0,045%, так как при более высоком содержании углерода возможно протекание процесса рефосфорации. Предложена усовершенствованная технология плавки стали в высокомощной

дуговой печи ДСП-220 с использованием металлизированного сырья с повышенным до 0,061% содержанием фосфора.

Представленные в диссертации исследования выполнены на высоком уровне, полученные результаты достоверны. Считаю, что автор работы является сформировавшимся исследователем, способным определять и решать научные задачи.

Результаты диссертационной работы характеризуются научной новизной и имеют практическую значимость: они будут переданы для использования на заводе EZZ Flat Steel, Египет (имеется соответствующее письмо с завода). Материалы диссертации отражены в 4 опубликованных работах.

Диссертационная работа Хассан Абдельрхман Ибрахим Абдельмоати Мохамед соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор заслуживает присвоения степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02- «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Научный руководитель
к.т.н., доцент кафедры МСиФ
НИТУ «МИСиС»

26.08.2016г.

Г. И. Котельников



ЗАВЕРЯЮ
И.М. ИСАЕВ

**Объявление о защите диссертации на соискание ученой степени
кандидата наук**

Диссертационный совет Д 212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский проспект, 6, объявляет, что Хассан Абдельрхман Ибрахим Абдельмоати Мохамед представил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук «Исследование технологии плавки металлизированного сырья с различным содержанием фосфора в ДСП с целью повышения эффективности производства стали» по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Защита диссертации состоится 26 мая 2016 г.

Текст объявления о защите диссертации и полный текст диссертации размещены на сайте НИТУ «МИСиС» 29 января 2016 г. по адресу:
<http://misis.ru/about-university/news/hassan-abdel39rhman-ibrahim-abdel39moati-mohamed>