

Федеральное Государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(НИТУ «МИСиС»)

На правах рукописи

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»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
доцент Котельников Г.И

Москва 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1 Металлизированное сырьё для плавки стали в ДСП	9
1.2 Технология выплавки стали с использованием металлизированного сырья	18
1.3 Анализ реакций, протекающих при удалении фосфора из ванны ДСП	22
Выводы по главе 1, цели и задачи работы.....	27
2 ОПИСАНИЕ БАЗОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ EZZ FLAT STEEL И МЕТОДИКА ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	29
2.1 Характеристики ДСП-220	29
2.2 Состав используемых материалов.....	30
2.3 Базовая технология	33
2.4 Методика исследования базовой технологии	35
Выводы по главе 2.....	39
3 АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ДЕФОСФОРАЦИИ ПРИ ВЫПЛАВКЕ СТАЛИ ИЗ МЕТАЛЛИЗОВАННОГО СЫРЬЯ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА.....	40
3.1 Влияние доли металлизированного сырья в шихте на содержание фосфора в металле и шлаке. Балансовый анализ процесса дефосфорации	40
3.2 Анализ процесса дефосфорации с использованием методов термодинамики.....	48
3.3 Механизм удаления фосфора при плавке окатышей и ГБЖ.....	60
Выводы по главе 3.....	80
4 АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В ШИХТЕ МЕТАЛЛИЗОВАННЫХ ОКАТЫШЕЙ И ГБЖ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА.....	83
4.1 Зависимость показателей плавки от доли металлизированного сырья в ДСП.....	83
4.2 Влияние вида металлизированного сырья (ГБЖ или окатыши), загружаемого в печь непрерывно, на содержание фосфора в металле и параметры процесса	88
4.3 Сравнение базовой и новой технологии плавки металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора в дуговой печи ДСП-220	92
Выводы по главе 4.....	95
5 АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ДЕФОСФОРАЦИИ ПРИ ВЫПЛАВКЕ СТАЛИ ИЗ МЕТАЛЛИЗОВАННОГО СЫРЬЯ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА.....	96
5.1 Влияние доли ГБЖ на содержание фосфора в металле и шлаке.....	97
5.2 Анализ процесса дефосфорации при плавлении ГБЖ с низким содержанием фосфора	101
5.3 Оценка возможности замены низкофосфористого ГБЖ на высокофосфористое	114
Выводы по главе 5.....	116

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	119
Приложение А -Данные дополнительных плавов с использованием металлизированного сырья.	125
Приложение Б - Письмо о согласовании темы работы с заводом EZZ Flat Steel	131
Приложение В - Письмо об использовании результатов диссертации заводом EZZ Flat Steel ..	133

ВВЕДЕНИЕ

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 возможной реакцией рефосфорации, несмотря на то, что использование при плавке углеродсодержащих материалов в виде чугуна, окатышей, электродного боя, кокса и других материалов увеличивается.

Важно также изучение влияния 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, содержание в ней углерода должны оказывать влияние 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 диссертационной 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 %P 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 углеродосодержащими материалами.

2. Получена количественная зависимость, отражающая влияние массы непрерывно загружаемого металлизированного 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 металлizedованного 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 поддерживать не выше 1635 °С.

5. Установлено, что при непрерывной загрузке металлizedованного 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 осуществления удаления фосфора из металла с использованием высокофосфористого металлizedованного сырья в ДСП.

2. Сформулированы рекомендации по усовершенствованию технологии плавки стали в высокоомощной дуговой печи ДСП-220 с использованием металлizedованного 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 дорогое низкофосфористое ГБЖ (0,012 % Р) на более дешевое высокофосфористое (0,061 % Р).

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 Гамаля Мегахед прилагаются.

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

Выступление 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 выносятся:

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 металлized сырья.
3. Экспериментальные данные о влиянии лома и металлized сырья в шихте на процесс дефосфорации стали в ДСП.
4. Влияние вида металлized сырья (окатыши или горячебрикетированное железо) в шихте на процесс дефосфорации и технологию плавки стали в ДСП.
5. Усовершенствованная технология плавки металлized сырья с повышенным содержанием фосфора (0,061 % Р) 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.

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 металлized 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 НВІ 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. Технология плавки стали в ДСП с использованием металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора // А. И. Хассан, Г. И. Котельников, А. Е. Сёмин, Г. Мегахед // 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.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Металлизированное сырьё для плавки стали в ДСП

В современных электродуговых печах лом частично заменяют альтернативными шихтовыми материалами. Чаще всего, это металлизированные окатыши (МОК) и горячебрикетированное железо (ГБЖ). Выплавка стали с использованием металлизированных материалов в дуговых печах получила распространение в связи с необходимостью повышения качества стали.

Данные о качестве стали [1 – 5] показывают, что при замене в шихте стального лома металлизированными материалами повышается пластичность и ударная вязкость стали, понижается температура хрупко-вязкого перехода, возрастает надежность и долговечность готовых изделий, что связывают с уменьшением содержания серы, фосфора, примесей цветных металлов, газов и неметаллических включений.

Фосфор, содержащийся в стали, упрочняет её и повышает сопротивление атмосферной коррозии. Однако, чаще всего, он оказывает отрицательное влияние на качество стали. Фосфор имеет высокую степень ликвации (до 300 %), вызывает зернограницную хрупкость, снижает ударную вязкость, вызывает хладноломкость стали [6]. В связи с этим требования по содержанию фосфора в качественных сталях постоянно повышаются. Одно время считалось, что качественные стали должны содержать не более 0,03 % фосфора [7]. В настоящее время считают, что фосфор оказывает отрицательное влияние при содержании более 0,005% [8].

Продукты прямого восстановления содержат малые концентрации меди, никеля, азота, серы и т.д., в то же время в них может содержаться фосфор, причем в значительном количестве [9, 10].

В ряде случаев содержание фосфора в металлизированных окатышах небольшое - около 0,011% [10,11], и удается получить низкую концентрацию фосфора в стали. Это характерно, например, для Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК), где доля окатышей в шихте составляет 70 – 80 %. В то же время, в зависимости от состава концентрата, используемого для производства железа прямого восстановления, металлизированные окатыши и ГБЖ могут содержать в два – пять раз больше фосфора, чем лом: от 0,01 до 0,15 % в сравнении с 0,015 – 0,040 % фосфора в ломе [5, 9, 12 – 15]. Это порождает определенные трудности при выплавке стали- наблюдается повышенный расход извести, электроэнергии, понижение выхода годного и повышение длительности плавки [16, 17]. При использовании металлизированного сырья с низким содержанием фосфора также наблюдается нестабильность в степени удаления фосфора, что также может приводить к дополнительному расходу извести и электроэнергии, а

также затягивает плавку [18]. Эти проблемы технологии производства стали с использованием металлизированного сырья можно решить на основе тщательного анализа основных положений технологии, начиная от сырых материалов и заканчивая выпуском металла из печи.

Технология производства МОК и ГБЖ

Металлизированные материалы получают в ходе твердофазных процессов, где удаление кислорода из оксидов железа происходит за счет твердого или газообразного восстановителя при температурах ниже температуры размягчения компонентов шихты, составляющей примерно 1000 °С.

Из большого числа промышленных способов прямого восстановления железа наиболее распространены следующие: в шахтных печах – Midrex, HYL III; в периодически действующих ретортах – HYL I, в трубчатых печах [19].

В шахтных печах восстановление происходит за счет водорода и окиси углерода при температуре 800 – 900 °С. Необходимые затраты тепла на нагрев шихты и восстановление покрываются за счет тепла восстановительного газа, нагреваемого до 1000 – 1010 °С. Восстановительный газ для шахтных печей получают конверсией газообразных углеводородов. Наибольшее распространение получила конверсия природного газа углекислотой и водяными парами колошникового газа в присутствии катализатора [19, 20, 31].

В периодически действующих ретортах с неподвижным слоем восстановление ведут при температуре 870 – 1050 °С и давлении 392 кПа. Нагрев шихты осуществляется за счет физического тепла восстановительного газа, поступающего в реторту нагретым до 1000 °С. Получаемый продукт охлаждают природным газом. Неподвижность шихты в данном способе ограничивает высоту ее слоя и степень использования газа, а также обуславливает цикличность процесса.

В трубчатых печах в качестве восстановителя, частично служащего топливом, применяется твердый углерод (коксовая мелочь, бурый уголь, полукокс, антрацит). Отопление печи осуществляется за счет сжигания жидкого или газообразного топлива. Из-за опасности настylieобразования, обусловленного размягчением шихтовых материалов, температуру печи ограничивают 1000 – 1100 °С.

Из указанных способов прямого получения железа наибольшее распространение получил процесс Midrex, занимающий первое место по суммарной мощности установок, объему производимой продукции и характеризующийся относительно низким расходом энергии. Несколько уступает ему по объему производства и расходу газа процесс HYL I. В целом в шахтных печах и ретортах производится более 90 % губчатого железа, используемого преимущественно в сталеплавильном производстве [1].

Горячебрикетированное железо проходит финальную стадию, на которой горячие металлизированные окатыши при 700 - 800°C спрессовывают для повышения плотности от 3,0 до 5,0 г/см³ [20].

В России металлизированные окатыши производят на ряде заводов, однако наибольшее количество производится на ОЭМК в шахтных печах. Исходным сырьем для получения металлизированных окатышей ОЭМК служит железорудный концентрат Лебединского ГОКа. Химический состав металлизированных окатышей: $Fe_{\text{общ}} = 90,7 \%$; $Fe_{\text{мет}} = 86,0 \%$; $C = 1,83 \%$; $P = 0,011 \%$; $S \leq 0,004 \%$; $SiO_2 = 3,7 \%$; $Al_2O_3 = 0,28 \%$; $CaO = 1,6 \%$; $MgO = 0,26 \%$. Содержание примесей цветных металлов в окатышах не превышает тысячных долей процента каждого [21, 90]. Отметим, что в России получают, пожалуй, наиболее чистые по фосфору окатыши. Для сравнения приведем состав металлизированных окатышей, производимых в Индии (27,8% от мирового производства железа прямого восстановления).

В нормативно-технической документации Индии [22] губчатое железо (окатыши и ГБЖ) разделено на три класса в зависимости от содержания железа общего и металлического, содержания примесей и пустой породы (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Требования к химическому составу (%) губчатого железа в Индии [22]

Сорт	Железо общ.	Железо мет.	$SiO_2 + Al_2O_3$ не более	SiO_2 не более	S не более	P не более	Сумма Pb, Zn, Cu, Sn, Cr, Ni, As не более
1	> 91	> 82	5	4	0,02	0,06	0,015
2	89- 91	78- 82	6	4	0,03	0,07	0,015
3	85- 91	76-78	8	6	0,03	0,10	0,015

Из таблицы 1.1 видно, что содержание фосфора в губчатом железе, используемом в Индии может достигать 0,1 %. Отметим, что губчатое железо в Индии производят в трубчатых печах, используя уголь и кокс в качестве восстановителей [23, 24].

Примерный средний фактический химический состав получаемых в Индии ГБЖ приведен в работе [5]: $Fe_{\text{общ.}} - 94,1\%$, $Fe_{\text{мет.}} - 88,0 \%$, $C - 0,20 \%$, $P - 0,085 \%$, $S - 0,015 \%$, пустая порода 3,0 - 5,4 %, Cu, Ni, Cr, Mo, Sn – следы. Видно, что концентрация углерода здесь довольно низкая – 0,2%. Часть железа может находиться в остаточных невосстановленных оксидах $FeO = (\% Fe_{\text{общ.}} - \% Fe_{\text{мет.}}) / 0,78$ [25].

Отметим, что приведенная выше концентрация углерода в железе прямого восстановления (0,2 %) не является типичной. Обычно содержание FeO, которое в окатышах осталось невосстановленным, составляет порядка 10 % поэтому, чтобы в ходе плавки восстановить железо из оксидов, необходимо около 1,5 % углерода [25]. Кислород, представленный в окатышах в форме FeO, реагирует с углеродом в жидкой ванне с

образованием оксида углерода, что улучшает перенос тепла, контакт между металлом и шлаком и гомогенизирует ванну. Ясно, что в окатышах, полученных с использованием угля, где содержание углерода всего 0,2 %, будет наблюдаться недостаток углерода, который нужно будет компенсировать присадкой кокса. Поэтому в ряде случаев сталеплавыльщики предпочитают окатыши, произведенные с помощью восстановительного газа: в них содержание углерода составляет 1,0 – 2,5 % [26, 27]. Отметим, что указанные закономерности о соотношении кислорода в форме оксидов железа и углерода относятся не только к получению металлизированного сырья в трубчатых печах, но и к любому другому процессу (Midrex, HyL и др.).

Таким образом, углерод является важным элементом в составе окатышей. Эквивалентное содержание углерода — это разница между концентрацией углерода в МОК и углеродом, необходимым для восстановления FeO. Если углеродный эквивалент отрицательный, необходима добавка углерода в ванну в процессе плавки, чтобы восстановить FeO в окатышах. Если углеродный эквивалент положительный, то нужно продуть ванну кислородом, чтобы удалить излишек углерода из металлической ванны [28]. Необходимое при этом дополнительное использование кислорода снижает расход электроэнергии и увеличивает выделение CO, что улучшает процесс вспенивания шлака и повышает стабильность горения дуги [29 - 31].

Однако, кроме этого положительного влияния на технологию, углерод способен частично восстановить оксиды фосфора, содержащиеся в шлаке [32]. Поэтому вопрос о рациональной концентрации углерода в металлической ванне при плавке металлизированных окатышей с различным содержанием фосфора, требует дополнительных исследований.

В таблице 1.2 представлены химические составы типичных альтернативных источников железа, полученного разными способами [33].

Таблица 1.2 - Химический состав некоторых альтернативных источников железа [33]

%	Мидрекс, МОК	ХиЛ, ГБЖ	Карбид железа	Чугун
Fe общ.	90 – 94	91 – 93	87	91,0 – 95,7
Fe мет.	83 – 89	83 – 88	2,5	91,0 – 95,7
Fe ₃ C			69,8	
FeO/Fe ₃ O ₄	6 – 14	6 – 13	20,2	
% металлизации	88 – 96	92 – 95		100
C	1 – 2,5	1,2 – 2,2		3,5 – 4,5
Si			1,5	0,3 – 3,0
Mn				0,4 – 1,0
P	0,02 – 0,09	0,02 – 0,05	0,033	0,08 – 0,5
S	0,005 – 0,03	0,002 – 0,02	<0,01	Макс. 0,04
CaO	1,5	0,3 – 1,8		
MgO	0,45	0,5 – 1,8		
Кремнезем SiO ₂	1,5 – 2,5	1,5 – 2,5		
Глинозем Al ₂ O ₃	0,4 – 1,5	0,4 – 1,5	1,0	

В таблице 1.3 представлено сравнение состава железа прямого восстановления произведенного компаниями (указаны в скобках) в различных странах мира с использованием процессов Мидрекс, Хил и Фиор.

Таблица 1.3 - Сравнение состава (%) железа прямого восстановления в различных странах [33]

Страна процесс Компан-ия	Нигерия, Мидрекс (Delta)	Россия, Мидрекс (ОЭМК)	Тринид- ад, Мидрекс (Ispat)	Малай- зия, Мидрекс (Sabah)	Венесу- эла, Мидрекс (Орсо)	Индонез- ия, ХиЛ (Krakatau)	Мек- сика, ХиЛ (Hylsa)	Венес- уэла, ФИОР (Fior)
Fe общ.	89,50	90,90	91,00	94,32	94,10	88,87	87,87	91,00
Fe мет.	85,74	85,47	83,72	88,36	88,00	78,68	79,04	82,81
%металл	95,80	94,03	92,00	93,68	93,52	88,53	89,95	91,00
C	1,29	1,87	1,2	1,01	0,2-2,0	2,24	1,7	1,5
P	0,05	0,011	0,05	0,03	0,085	0,03	0,05	0,09
SiO ₂	3,84	4,32	2,08	1,1	1,58	1,3	2,04	2,77
Al ₂ O ₃	0,63	0,47	1,93	0,62	0,81	0,51	1,07	1,2
CaO	2,51	0,38	0,95	0,65	0,81	1,95	2,67	0,04
MgO	0,06	0,27	0,41	0,33	0,53	1,16	0,4	0,84
FeO	4,9	7,07	9,48	7,77	7,94	13,28	11,51	10,67
Кислые	4,5	4,8	4	1,7	2,4	1,8	3,1	4
Основные	2,6	0,7	1,4	1	1,3	3,1	3,1	0,9
Электроэ- нергия в ДСП кВт·ч/т	644	680	679	590	603	676	690	694

Из таблиц 1.2 и 1.3 видно, что в большинстве случаев концентрация углерода в железе прямого восстановления и других источниках железа достаточно высока. Кроме того, вне зависимости от используемого процесса, содержание фосфора может быть достаточно высоким и достигать 0,1 %. Эта ситуация характерна для многих стран мира (таблицы 1.3, 1.4). Ясно, что данное обстоятельство требует рациональных решений по технологии плавки стали с использованием в шихте железа прямого восстановления с высоким и низким содержанием фосфора. С учетом того, что чистое губчатое железо стоит примерно на 50 \$ дороже, чем сырье среднего качества (таблица 1.5), поиск оптимальных технологических решений представляется экономически целесообразным.

В общем плане оптимизация технологии выплавки стали с использованием высокофосфористого металлизированного железа тем более актуальна, так как объём производимого в мире первородного сырья постоянно растёт (рисунок 1.1). Темп роста объёма производства металлизированных окатышей с 1990г. По 2010г. Составляет 14 % в год. Это существенно выше, нежели темп роста производства стали 4,3 % в год за тот же период (рисунок 1.2).

Таблица 1.4 – Объем производимого в мире железа прямого восстановления и содержание в нем фосфора (2014 год) [22, 33 - 37]

Страна	Млн. тонн/год	Доля от мирового производства %	Содержание фосфора, %	Литература
Индия	20,37	27,8	0,02 - 0,10	[22,34,35,36]
Иран	14,55	19,9	-	[35]
Мексика	5,98	8,17	0,05	[33,35]
Саудовская Аравия	5,51	7,53	-	[35]
Россия	5,35	7,31	0,005-0,01	[33,35]
Египет	2,88	3,93	0,012 - 0,1	[35]
Венесуэла	1,4	1,91	0,06 - 0,1	[22, 14, 37,35]
Другие страны	17,17	23,45		[35]
Итого в мире	73,21		0,005 – 0,1	[35]

Таблица 1.5 – Уровень цен на металлизированное сырье разного качества (2013 год) [38, 81]

Сырье	Fe _{общ} , %	Fe _{мет} , %	Содержание фосфора, %	Цена, \$/т
Высокое качество	93 – 94	85	0,03	394
Среднее качество	86 – 91	80	0,10	345

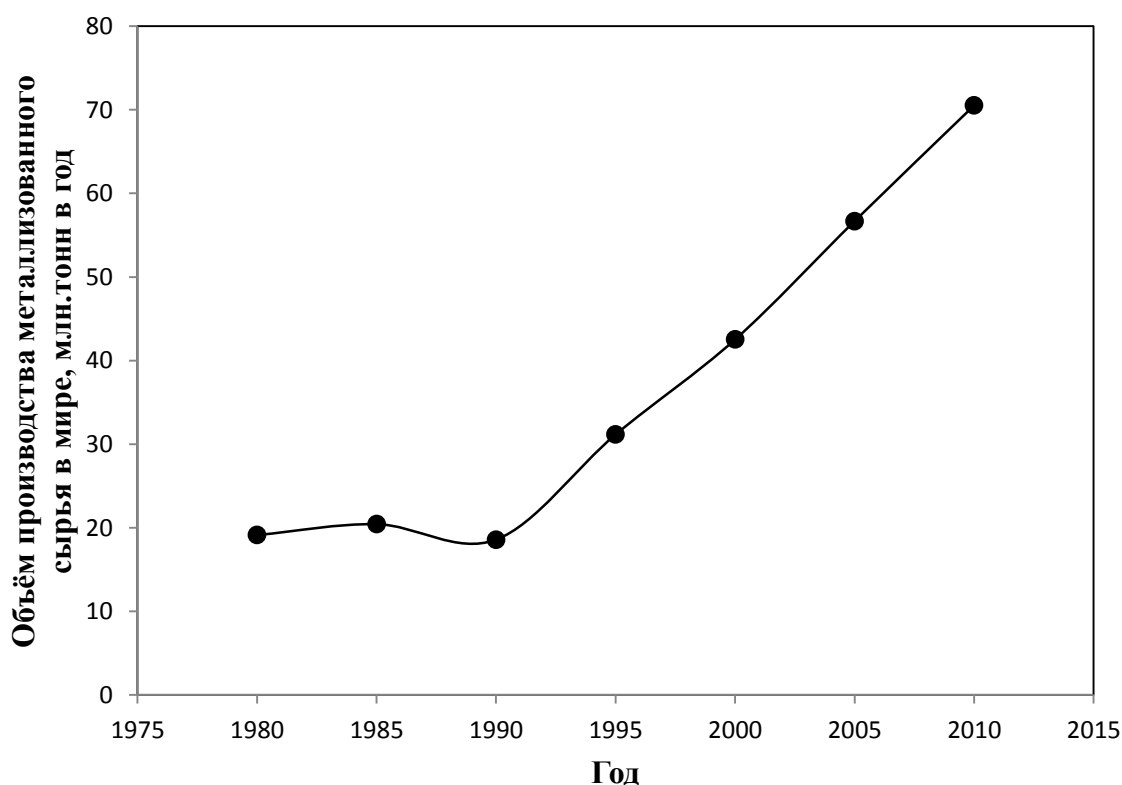


Рисунок 1.1- Объем производства металлизированного сырья в мире [35,39,40]

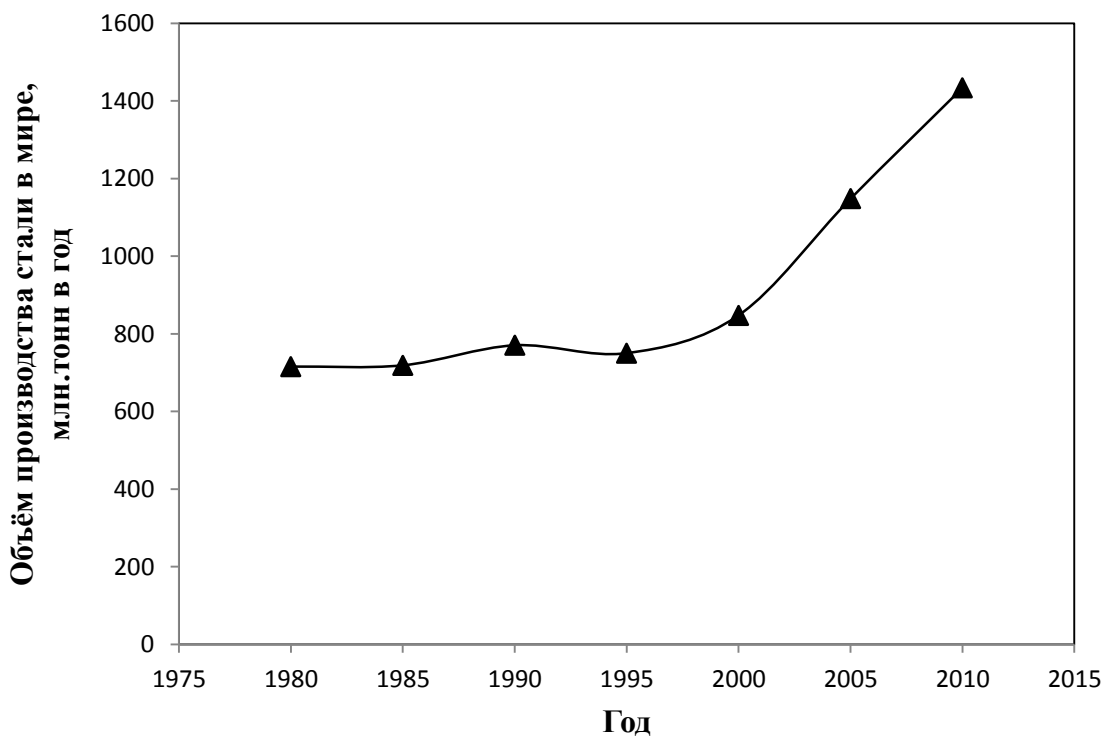


Рисунок 1.2 – Объём производства стали в мире [35, 39, 40]

Из опыта выплавки стали с использованием лома в шихте анализа процесса дефосфорации следует [41], что получили условиями для дефосфорации является содержание оксида железа в интервале 15 – 20% FeO, и основность шлака при этом, должна составлять 2,5 – 3,0 [41 – 43], что отражено на рисунке 1.3.

Температура должна быть минимально возможной, но чтобы шлак был жидкоподвижным [8]. Рекомендации по оптимальному режиму при плавке низкофосфористых металлизированных окатышей следующие [11]: содержание оксидов железа в шлаке 10-25%, основность 1,8 – 2,0. В то же время для плавки металлизированного сырья с высоким содержанием фосфора условия для проведения оптимальной дефосфорации не определённые. Оценка оптимальной окисленности и основности шлака, а также температуры при проведении процесса дефосфорации в ходе плавки стали с использованием металлизированного сырья (окатышей и ГБЖ) с повышенным содержанием фосфора является задачей настоящей работы.

Первым вопросом, который возникает при анализе имеющихся и разработке новых технологических решений по рафинированию металла от фосфора в ходе плавки высокофосфористого металлизированного сырья является вопрос о форме присутствия фосфора в окатышах и ГБЖ. В результате прямых экспериментов [16, 44] было показано, что при восстановлении окисленных окатышей восстанавливается только железо, а фосфор остается в оксидной форме так же, как и другие компоненты пустой породы (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO).

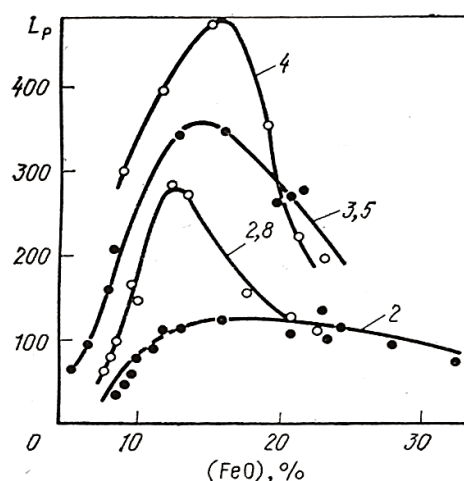


Рисунок 1.3 – Зависимость коэффициента распределения фосфора $L=(\text{PO}_{2.5}) / [\text{P}]$ от содержания FeO в шлаке и основности $B= (\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ (цифры на кривых) [41]

Было показано также, что оксиды фосфора в окатышах и ГБЖ в определенной степени связаны в фосфаты кальция. В связи с этим возникло представление о том, что при плавке металлизированного сырья фосфор удалить легче, чем при плавке стали на шихте из лома [25,44,75], так как фосфор уже окислен и находится в виде (P_2O_5) . Если же плавят лом, то для удаления фосфора из жидкой ванны нужно сначала окислить фосфор, перевести его в высокоосновный шлак в форме $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и только затем удалить вместе со шлаком.

По нашему мнению, приведённое утверждение о «лёгкости» удаления фосфора при плавке металлизированного сырья нуждается в проверке и дополнительном изучении, так как пустая порода в окатышах и ГБЖ является кислой и фосфор при нагреве и плавлении окатыша может восстановиться из шлака и перейти в каплю металла.

Действительно, содержание пустой породы в губчатом железе (таблицы 1.1, 1.2) составляет 3 – 8 %, и в ней высока концентрация кислых оксидов (SiO_2 , Al_2O_3). Поэтому при плавке стали с использованием окатышей в шихте необходимы дополнительные добавки извести, чтобы компенсировать состав кислой пустой породы, так как сталеплавильный шлак должен быть основным [25,16,44].

Из приведённых данных по химическому составу окатышей и ГБЖ таблицы 1.2, 1.3 видно, что они действительно близки. Возможно, именно из-за этой близости составов в литературе отсутствуют сравнительные исследования влияния окатышей и ГБЖ в шихте на поведение фосфора в ходе плавки стали в ДСП.

Размер металлизированных окатышей, используемых при выплавке стали, лежит обычно в интервале 3 – 20 мм. Нижний предел ограничивается из соображений уменьшения выноса пыли при непрерывной загрузке, а также повышенного окисления при плавлении. Максимальный

размер окатышей определяется, исходя из допустимой крупности исходного сырья для агрегатов прямого восстановления. Фактические размеры: до 4 мм - не более 5 %; от 4 до 20 мм - 90 %; более 20 мм - не более 5 % [22]. Горячебрикетированное железо имеет форму вытянутых подушечек с длиной 90 - 130 мм, шириной 80-100 мм, толщиной 20 - 50 мм. ГБЖ более безопасны по сравнению с окатышами, так как окатыши склонны выскальзывать из корзин при порционной загрузке. Насыпная плотность брикетов ($2,5 - 2,8 \text{ т/м}^3$) в два раза больше, чем у лома ($0,8 - 1,5$). При загрузке в корзину брикеты ложатся плотно вместе с ломом, увеличивая общую насыпную плотность завалки. Плотность брикетов составляет примерно 5 г/см^3 , так что в шлаке они легко тонут, но всплывают в жидкой стали [25]. Схематично это показано на рисунке 1.4. Из рисунка видно, что ГБЖ находится на границе металл-шлак, а окатыши могут плавать в шлаке при условии, что шлака не вспенен.

Из сравнения химического состава и плотности металлизированных окатышей и горячебрикетированного железа вытекает, что наиболее сильно эти виды сырья различаются по плотности, и это обстоятельство необходимо учесть при исследовании и совершенствовании технологии плавки стали с использованием губчатого железа в шихте, и в первую очередь необходимо исследовать влияние МОК и ГБЖ на поведение фосфора. В изученной литературе подобного сравнительного анализа не обнаружено.

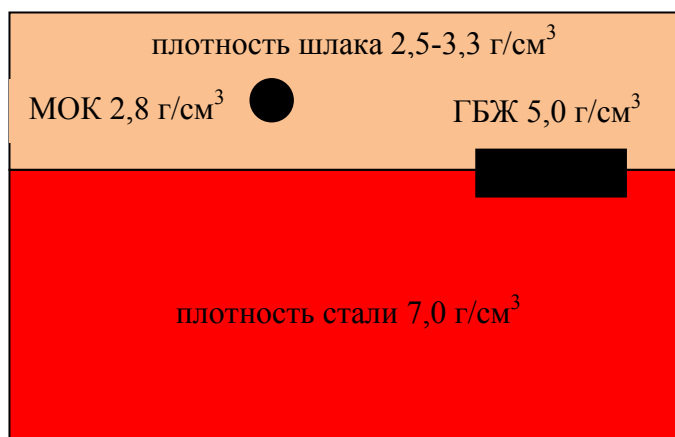


Рисунок 1.4 – Схема расположения МОК и ГБЖ в системе металл-шлак [25]

Для отдельных окатышей и кусков губчатого железа коэффициент теплопроводности равен $2,3 - 9,3 \text{ Вт/(м·К)}$, для слоя $0,35 - 1,05 \text{ Вт/(м·К)}$. Теплопроводность компактного железа составляет $29 - 70 \text{ Вт/(м·К)}$, а легковесной шихты (лист, проволока, стружка) $0,87 - 2,3 \text{ Вт/(м·К)}$, т.е. последняя имеет один порядок с шихтой из губчатого железа. Низкая теплопроводность в сочетании с большой удельной поверхностью и химической активностью восстановленного железа определяют его повышенную склонность к окислению. Температура начала интенсивного окисления в зависимости от способа и температуры восстановления

находится в пределах 170 – 300 °С. При указанных температурах поступление тепла от окисления превышает скорость отвода его теплопроводностью [13].

Указанные сведения о теплопроводности также необходимо учесть при определении рациональной доли ГБЖ и металлизированных окатышей в шихте ДСП и анализе технологии выплавки стали с использованием металлизированного сырья.

1.2 Технология выплавки стали с использованием металлизированного сырья

Наибольшее распространение получила выплавка стали одношлаковым процессом с непрерывной загрузкой металлизированных окатышей в дуговую печь и проплавлением их без скапливания на поверхности ванны, хотя находит применение и плавка с порционной загрузкой корзинами. Второй метод не требует переделок печи и дополнительных механизмов для подачи окатышей, однако, в этом случае их доля в шихте ограничена и, кроме того, требуется принятие специальных мер, предотвращающих спекание шихты и образование мостов [1]. При сравнении этих методов основное внимание обычно уделяется непосредственно процессу плавки металлизированного сырья. В то же время поведение фосфора исследователями не ставилось в зависимость от способа загрузки сырья (непрерывно либо дискретно). Однако при этом утверждалось, что при непрерывной подаче обеспечивается более полная дефосфорация в связи с тем, что фосфор в металлизированных окатышах представлен в невосстановленной форме, то есть не в форме фосфидов, а в виде фосфатов [16, 17, 42, 44, 45]. Причём, в основном, это фосфаты кальция $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Это обстоятельство позволило авторам [41, 44] предположить, что при плавке металлизированных окатышей результаты дефосфорации могут быть весьма благоприятными, если затормозить восстановление фосфора из шлака. По этой гипотезе фосфор должен переходить в шлак непосредственно в форме фосфата кальция при плавлении окатышей. То есть согласно этой схеме процесс удаления фосфора может быть равновесным и даже сверхравновесным, если удастся расплавить окатыш, а содержащийся в нём фосфат $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ быстро перевести в шлак и удалить из печи вместе со шлаком. Ясно, что в соответствии с этой схемой затормозить восстановление фосфора из фосфатов и в то же время обеспечить расплавление окатышей можно при их непрерывной загрузке в печь и постоянном удалении шлака из печи.

Такой механизм представляется спорным, так как в процессе нагрева и плавления отдельных окатышей, особенно мелких, нельзя не учитывать возможного восстановления оксидов фосфора углеродом, содержащимся в окатышах. При этом фосфор может переходить в образующуюся каплю металла и вместе с ней попадать в металлическую ванну. Далее процесс

дефосфорации будет протекать по обычной схеме, характерной для плавки лома: фосфор окисляется и его оксиды переходят в шлак.

Таким образом, особенностью плавки окатышей и ГБЖ с избыточным содержанием углерода (порядка 1,5 %) может быть наличие процесса восстановления оксидов фосфора углеродом, растворенным в металлической ванне, находящимся в составе губчатого железа а также присаживаемым с коксом и порошкообразным углеродом. Этот процесс можно рассматривать как процесс рефосфорации. В литературе [25, 32] процесс рефосфорации рассматривают, однако, его причиной обычно считается повышение температуры, понижение основности шлака в результате растворения кислой футеровки, либо попадание в печь кислых шлакообразующих материалов и пустой породы окатышей. Влияние концентрации углерода на процесс рефосфорации практически не рассматривается, по крайней мере, в плане количественных оценок. В связи с этим одной из важных задач данной работы должно быть исследование степени развития процесса рефосфорации, обусловленного восстановлением оксидов фосфора растворенным в металле углеродом, а также углеродом кокса и порошкообразного графита (угля), присаживаемого на поверхность шлака для его вспенивания.

Влияние способа загрузки металлизированного сырья на развитие процессов рефосфорации (порционная и непрерывная) за счет углерода, присаживаемого в печь с окатышами и вносимого коксом, также не исследовано и в изученной литературе не представлено. В связи с этим в данной работе целесообразно изучить особенности процесса удаления фосфора с учетом рефосфорации при порционной и непрерывной загрузке губчатого железа.

При порционной загрузке окатышей, произведенных в трубчатых печах угольным способом, оптимальным считается содержание их в завалке в пределах 10 - 20 % [46]. Окатыши, произведенные по технологии Midrex и НуL III, добавляют в завалку в количестве 20 - 30 % [46 - 48]. Это предполагает, что к концу периода плавления должна образовываться однородная металлическая ванна, и влияние металлизированного сырья через рефосфорацию должно быть минимальным. Однако вопрос рефосфорации в литературе [8, 12, 17, 44, 46 - 48] не рассматривается. Очевидно, это связано с малым количеством добавляемых окатышей и ГБЖ. Хотя можно предположить, что если ГБЖ подают в последней корзине, то брикеты, которые плавятся хуже, чем лом, могут всплыть на границу «металл – шлак», раскислить ее и восстановить из шлака ранее окисленный фосфор. В связи с тем, что распределение ГБЖ в корзинах обычно трудно контролировать, заботятся больше о том, чтобы брикеты и окатыши не выпадали из бадьи и обеспечивали повышение насыпной плотности завалки. Можно предположить, что от плавки к плавке расположение ГБЖ в шихте и соответственно плавление загружаемых ГБЖ не воспроизводится и соответственно поведение фосфора будет нестабильным. Проверка этого предположения представляет интерес и может быть проведена в

данной работе. Отметим, что нестабильность дефосфорации может приводить к заметному ухудшению показателей периода плавления и плавки в целом по сравнению с плавкой только на ломе, и это также необходимо исследовать.

Особенности технологии непрерывной загрузки металлизированных окатышей в дуговую печью вместимостью 70 тонн исследованы в работе [49]. Долю металлизированного сырья варьировали от 52 до 95 %. При этом использовали сырьё с низким содержанием фосфора (0,011 % Р). Установлено, что с увеличением содержания губчатого железа в шихте содержание фосфора в готовом металле существенно снижается и не превышает 0,01 % (рисунок 1.5). Но даже при этом расход электроэнергии, извести, массы шлака на тонну стали с увеличением доли окатышей в шихте растёт, а выход годного снижается с (93 %) до (90 %). Ясно, что при использовании металлизированных окатышей с повышенным содержанием фосфора при условии получения низкой концентрации фосфора в стали расход извести должен возрасти ещё больше и одновременно должен увеличиться расход электрической энергии и снизиться выход годного жидкого металла. Эти изменения должны быть более значительными, чем те, что наблюдали в работе [14]. Отметим, что в [49] и других работах [5, 34, 50, 76, 77] исследуют влияние только металлизированных окатышей [34, 50] или только ГБЖ [5], но нет сравнения окатышей и горячебрикетированного железа в плане их влияния на ход плавки, в частности, на процесс дефосфорации. Цель данной работы состоит в том, чтобы восполнить этот пробел и выполнить сравнительное исследование влияния на процесс дефосфорации и технико-экономические показатели плавки отдельно окатышей и отдельно ГБЖ при условии их непрерывной и дискретной (корзинами) подачи в печь.

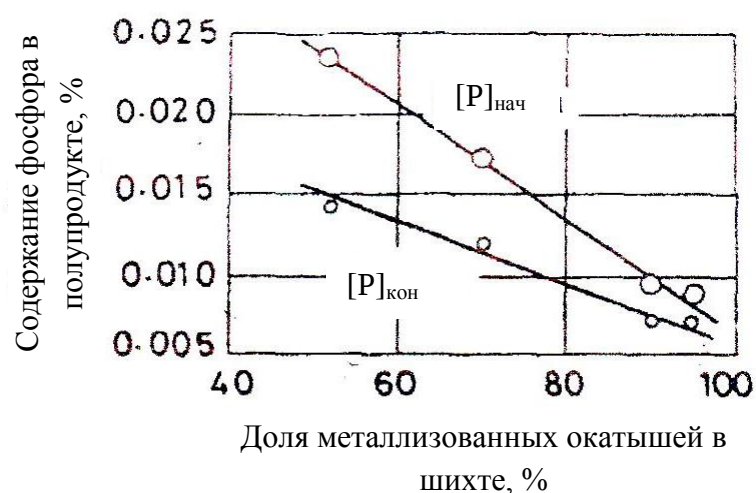


Рисунок 1.5 – Влияние доли металлизированных окатышей в шихте на содержание фосфора шихте $[P]_{\text{нач}}$ и в полупродукте $[P]_{\text{кон}}$, % [49]

Предыдущими исследованиями [44,48] было установлено, что оптимальная доля металлизированных окатышей в шихте при их непрерывной загрузке в печь может колебаться в широких пределах (30 – 65 %) и в каждом конкретном случае определяется существующими условиями производства [44, 48]. В то же время исследование влияния доли непрерывно загружаемого губчатого железа с повышенным содержанием фосфора (окатышей или ГБЖ) на дефосфорацию ванны в современных высокомоощных ДСП и изменение технико-экономических показателей плавки не проводилось.

Многочисленными исследованиями было показано, что металлизированные окатыши (при их содержании более 30 % в шихте) целесообразно присаживать непрерывно на поверхность жидкого металла. Сведения о том, каким образом целесообразнее вводить в печь ГБЖ, чтобы обеспечить минимальные время плавления и расход электроэнергии в литературе представлены фрагментарно [48, 51, 52, 84], нет информации о полноте процесса дефосфорации при непрерывной загрузке ГБЖ и металлизированных окатышей. Как уже отмечалось проблема изучения поведения фосфора осложняется тем, что имеется металлизированное сырьё не только с низким содержанием фосфора, но и с повышенной его концентрацией [16, 53].

В связи с этим задача настоящей работы заключается в том, чтобы изучить влияние доли МОК и ГБЖ в шихте на длительность энергического периода, расход электрической энергии, конечное содержание фосфора в металле и выход годного жидкого полупродукта при порционной и непрерывной подаче этих материалов в печь.

В таблице 1.6 представлено сравнение непрерывной и порционной загрузки металлизированных окатышей. Видно, что при 33 % окатышей в шихте и непрерывной их загрузке результат плавки лучше, чем при порционной загрузке: экономия электроэнергии составляет 46 кВт·ч/т и времени плавки- 4 мин. Если же повысить долю окатышей до 43 % и 10 % из них загружать порционно, а 33 % - непрерывно, то расход электроэнергии увеличивается на 10 кВт·ч/т и прибавляется 1 мин времени от выпуска до выпуска. Однако по сравнению с полностью порционной загрузкой такой прием, тем не менее, экономит 36 кВт·ч/т и 3 мин времени от выпуска до выпуска [31,47].

Таблица 1.6 – Сравнение параметров порционной и непрерывной загрузки металлизированных окатышей в ДСП [31].

Доля окатышей в шихте (%) и способ их загрузки в печь	Расход электроэнергии, кВт·ч/т	Время от выпуска до выпуска, мин
33% – загрузка двумя корзинами	426	58
33% – непрерывная загрузка	380	54
43% – 33% непрерывно, 10% корзиной	390	55
43% – непрерывная загрузка	392	58

С другой стороны, авторы [28, 78, 79] показали, что если содержание окатышей в завалке больше 35 %, то необходима их непрерывная подача.

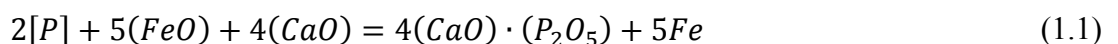
При всей полезности информации, представленной в таблице 1.6, следует отметить, что в ней отсутствуют данные о влиянии способа загрузки на процесс удаления фосфора. В то же время для выбора способа загрузки железа прямого восстановления в ДСП и технологии выплавки стали в целом это информация крайне необходима. В связи с этим одной из задач данной работы является исследование влияния способа загрузки губчатого железа в ДСП (корзинами или непрерывно) на процесс удаления фосфора из металла.

При непрерывной загрузке металлизированного продукта процесс дефосфорации для каждой вновь загруженной элементарной порции начинается как бы заново, что может снижать полноту процесса дефосфорации. То есть полнота дефосфорации при непрерывной загрузке окатышей может быть, скорее всего, пониженной. Это обстоятельство необходимо изучить и особенно тщательно, так как при низкой концентрации фосфора в окатышах проблема неполноты процесса дефосфорации внешне может не проявляться. При использовании чистых окатышей удаётся получить требуемое содержание фосфора в стали без специальных технологических мероприятий. Однако для предприятий, использующих губчатое железо с повышенным содержанием фосфора, проблема неполной дефосфорации является актуальной.

1.3 Анализ реакций, протекающих при удалении фосфора из ванны ДСП

Для удаления фосфора из металла его обычно окисляют и переводят в оксидную форму P_2O_5 . Содержащийся в шлаке оксид железа может образовывать только неустойчивые фосфаты железа $3FeO \cdot P_2O_5$.

Компонентом шлака, образующим с P_2O_5 прочные фосфаты является оксид кальция CaO . Поэтому дефосфорацию стали проводят в печах с основной, чаще периклазовой, футеровкой, и высоким содержанием оксида кальция в шлаке. В литературе [8, 32, 54 – 56, 80] уравнение реакции дефосфорации, записывают в следующем виде:



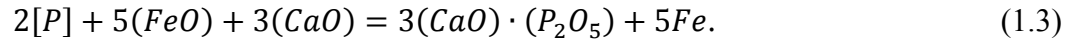
Это запись основана на химической теории шлаков, развитой Г.Шенком [32, 54, 56].

Уинклер и Чипман [56] получили экспериментальные равновесные данные для распределения фосфора между металлом и шлаком. Обработка этих данных согласно уравнению (1.1) позволила получить зависимость константы равновесия от температуры [56]:

$$\lg K = \lg \frac{x_{(4CaO \cdot P_2O_5)}}{[P]^2 x_{FeO}^5 \cdot x_{CaO'}^4} = \frac{40067}{T} - 15,06, \quad (1.2)$$

где $x_{(CaO)'}$ мольная доля «свободной» CaO (не связанной в соединения с кислотными оксидами): $x_{(CaO)'} = x_{CaO} - 2x_{SiO_2} - 4x_{P_2O_5} - 2x_{Al_2O_3}$

Существует представление о том, что более прочным соединением является $3(CaO) \cdot (P_2O_5)$, а не $4(CaO) \cdot (P_2O_5)$ [8] и соответственно реакция дефосфорации в этом случае будет иметь вид:



Из приведённых реакций (1.1) и (1.3) видно, что для повышения полноты протекания процесса дефосфорации необходимо иметь повышенное содержание оксидов железа и кальция в шлаке. Реакция эта сопровождается выделением тепла [8, 32, 54 - 56]. Поэтому для получения более низкой концентрации фосфора необходимо проводить процесс дефосфорации при пониженных температурах. Несмотря на то, что эти рекомендации вполне согласуются с практикой сталеварения, производить расчёты процесса дефосфорации использованием уравнений (1.1), (1.2) достаточно трудно [55,56,88], так как необходимо знать состав фосфатов кальция в шлаке. Кроме того, необходимо знать количество свободного оксида кальция CaO. В целом эта расчётная методика представляется затруднительной. В связи с этим при анализе процесса дефосфорации часто используют полуэмпирические уравнения для расчёта равновесного коэффициента распределения фосфора между металлом и шлаком. Одним из них является уравнение [56]:

$$\lg \frac{(P)}{[P]} = \left(\frac{22350}{T} \right) - 16,0 + 2,5 \lg(\%Fe_{\text{общ}}) + 0,08(\%CaO) \pm 0,4. \quad (1.4)$$

Многие авторы [32, 54, 56, 57] записывают уравнение дефосфорации в виде:



Выражение для эмпирической константы равновесия согласно [57] имеет вид:

$$K_P = \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2 \cdot (\%FeO)^5} \quad (1.6)$$

Зависимость величины K_P от концентрации оксидов кальция в шлаке и температуры описывается уравнением [57]:

$$\lg K_P = 10,781(\%CaO) - 0,00894t - 6,245, \quad (1.7)$$

где t – температура, °С.

Как показывает анализ литературы наиболее разработанной теорией для анализа процесса дефосфорации является теория, рассматривающая шлак как регулярный ионный раствор [41, 55, 56, 58, 59]. Именно эта модель используется при анализе поведения фосфора в ходе окислительного рафинирования металлической ванны и переводе фосфора в шлак [41].

Модель отмечается достаточной последовательностью и фундаментальностью, а также наличием практически всех модельных параметров, что должно позволить использовать её для анализа процессов, протекающих при удалении фосфора в ходе плавки, стали в ДСП с использованием металлизированного сырья.

Практически во всех работах, где изучали процесс дефосфорации в промышленных условиях, отмечается, что реакция окисления фосфора к концу окислительного рафинирования достигает состояния термодинамического равновесия [8, 32, 54, 60, 85].

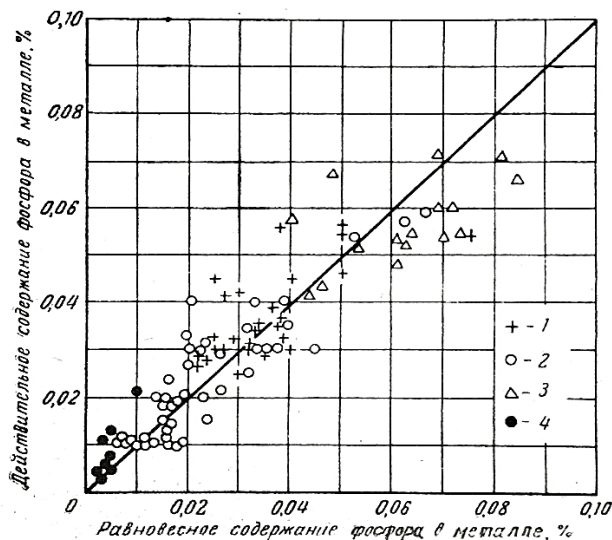


Рисунок 1.6 – Сравнение равновесных содержаний фосфора с действительным его содержанием в пробах стали из мартеновских, электрических печей и конвертеров: 1- пробы мартеновского металла после расплавления; 2- то же, перед раскислением; 3- пробы из конвертера в конце продувки и 4- пробы электростали в окислительный период [60]

На рисунке 1.6 представлено соотношение равновесных и фактических концентраций фосфора в металле при выплавке стали в конвертере, дуговой печи и в мартене [54, 60]. Видно, что применительно к этим процессам дефосфорация действительно близка к равновесию. Однако, для плавки окатышей вопрос о близости процесса дефосфорации к равновесию в литературе трактуется неоднозначно: одни [32, 44] считают, что концентрации фосфора близки к равновесным. Другие [12, 49], напротив, считают, что при плавке металлизированного сырья наблюдаются низкие и нестабильные коэффициенты распределения фосфора между металлом и шлаком и причина этого заключается в неэффективной и нестабильной кинетике процессов. В связи с этим задача данной работы состояла также в том, чтобы изучить полноту процесса дефосфорации при дискретной и непрерывной подаче металлизированного сырья, а также в том, чтобы оценить влияние на степень достижения равновесия по фосфору вида металлического сырья- лом, ГБЖ, МОК.

При плавке стали с использованием непрерывной загрузки металлизированного сырья оптимальной температурой металлической ванны считается 1540 – 1570 °С [1, 44, 50]. Затем в период рафинирования металл нагревают и температура повышается до температуры выпуска 1600 – 1670 °С. То есть температура при этом повышается на 50 – 100 °С. Известно, что повышение температуры ухудшает условия дефосфорации, способствует обратному переходу фосфора из шлака в металл, однако степень развития этого процесса применительно к плавке металлизированного сырья в литературе не освещалась. Нет сведений в литературе и о совместном влиянии на процесс рефосфорации содержания углерода и температуры при использовании только лома в завалке. Это неопределенность в ещё большей степени характерна для плавки стали с использованием металлизированного сырья, в частности, при непрерывной загрузке металлизированного сырья и последующем повышении температуры. Вполне возможно, что при повышении температуры наблюдается процесс рефосфорации, в том числе за счёт восстановления оксидов фосфора углеродом растворённым в металлической ванне, а также за счёт углерода, попадающего в печь с коксом и углеродистым порошком. В данной работы необходимо изучить эту возможность с тем, чтобы разработать рациональные условия дефосфорации при плавке металлизированного сырья с различным содержанием фосфора.

В процессе удаления фосфора реализуются не только суммарная реакция типа (1.1); для её реализации должна идти реакция доставки кислорода из шлака в металлическую ванну

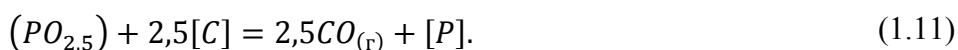


Развиваются также реакции, использующие этот кислород: реакция обезуглероживания (1.9) и реакция окисления фосфора растворенном кислородом (1.10)



Степень завершённости приведённых реакций (1.8), (1.9) и (1.10), которые являются стадиями общего процесса дефосфорации при плавке металлизированного сырья, в литературе практически не изучалась [12, 25, 47, 50].

Алгебраическая сумма реакции (1.9) и (1.10) имеет вид



Реакцию (1.11) можно рассматривать как реакцию рефосфорации, протекающую за счёт растворенного в металле углерода. Отметим, что в общем случае под рефосфорацией понимают переход фосфора из шлака в металл, который происходит при несоблюдении условий дефосфорации: понижение основности шлака и окисленности системы металл- шлак, повышении температуры.

В работе [50] изучали процесс дефосфорации в ДСП на Белорусском металлургическом заводе (БМЗ), показано, что с увеличением концентрации фосфора в завалке увеличивается конечное содержание фосфора и повышается температурная чувствительность к рефосфорации. Сам процесс рефосфорации в работе [50] не изучали.

В исследовании [61] рассматривали поведение фосфора в процессе выплавки стали при использовании ГБЖ с высоким содержанием фосфора. После непрерывной подачи ГБЖ в ванну фосфор в шлаке повысился с 0,294 % до 0,618 %. Несмотря на повышение фосфора в шлаке, все плавки выпустили с 0,01 % Р или ниже, более детальная информация не сообщается. В работе [12] при анализе результатов [61] считают, что наиболее вероятной причиной успешной дефосфорации явились благоприятные условия равновесия, которые препятствуют рефосфорации. То есть процесс рефосфорации при плавке МОК и ГБЖ принимали во внимание, но не изучали.

Таким образом, роль реакций (1.8) – (1.11) в общем процессе удаления фосфора при плавке металлизированного сырья с различным содержанием фосфора в изученной литературе представлена мало [12, 25, 47, 50]. В связи с этим задача данной работы состоит в том, чтобы изучить развитие и степень завершённости каждой из реакций (1.8) – (1.11), что должно обеспечить теоретическую основу для разработки усовершенствованной технологии плавки стали с применением металлизированного сырья.

Выводы по главе 1, цели и задачи работы

1- Практически не разработан химизм процесса дефосфорации при плавке металлизированного сырья в дуговой печи. Большинство авторов предпочитают использовать в этом случае реакцию окисления фосфора оксидами железа, содержащимися в шлаке. При этом не учитываются другие возможные реакции. Нет анализа прямой реакции окисления фосфора растворенным кислородом с переводом оксидов фосфора в шлак. При этом в литературе приведены гипотезы, согласно которым оксиды фосфора, содержащиеся в металлизированном сырье, непосредственно переходят в шлак и таким образом обеспечивается дефосфорация.

2- Анализ экспериментальных данных при плавке металлизированного сырья показывает, что в литературе отсутствует сравнение результатов дефосфорации при использовании высоко- и низкофосфористого металлизированного сырья. Обычно авторы анализируют процесс дефосфорации при плавке либо низкофосфористых, либо высокофосфористых окатышей, не пытаясь сравнивать эти процессы между собой.

3- Достаточно широко известны оптимальные условия дефосфорации при выплавке стали с использованием в шихте металлического лома и чугуна в различных металлургических агрегатах. В то же время оптимальные условия дефосфорации при плавке металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора не определены.

4- Выполнено достаточно большое количество работ по изучению непрерывной и дискретной корзинами подачи металлизированного сырья в печь. В этих работах основное внимание уделялось процессам плавления губчатого железа. В то же время особенность протекания дефосфорации при использовании различных методов загрузки этих материалов не изучалась.

5- В последнее время при плавке стали наряду с металлизированными окатышами применяется горячебрикетированное железо. Сравнение этих видов шихты обычно проводится с использованием технико-экономических показателей плавки. В то же время влияние каждого из этих видов шихты на полноту дефосфорации не рассматривается.

Исходя из выше сказанного, **целью диссертационной работы** является исследование и совершенствование технологии плавки стали с использованием металлизированного сырья (окатышей и горячебрикетированного железа) с различным содержанием фосфора в современной дуговой сталеплавильной печи, обеспечивающей порционную и непрерывную подачу этого сырья.

Для достижения вышеуказанной цели необходимо решить 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 % Р 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.

2 ОПИСАНИЕ БАЗОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ EZZ FLAT STEEL И МЕТОДИКА ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристики ДСП-220

Дуговая сталеплавильная печь ДСП-220, на которой проводилось исследование технологии плавки металлизированного сырья с различным содержанием фосфора, состоит из корпуса печи, свода с электродами и токоподводами и механизмов, обеспечивающих наклон печи, удержание и перемещение электродов и загрузку шихты. Подина и откосы печи выполнены из периклазовых огнеупоров. Стены и свод печи оборудованы водоохлаждаемыми панелями. Печь имеет эркер с затвором для выпуска металла. Выпуск шлака осуществляется через рабочее окно, закрываемое заслонкой. Загрузка шихты (лом и металлизированное сырье) производится с помощью загрузочных корзин. В корзины загружают также чугун, известь, кокс, доломит. Металлизированные окатыши и горячебрикетированное железо можно загружать непрерывно на ванну жидкого металла через отверстие в своде. Через то же отверстие одновременно с металлизированным сырьем загружают известь. Печь оборудована тремя наклонными кислородными фурмами, двумя газокислородными горелками и тремя фурмами для подачи порошка кокса. Печь ДСП-220 имеет номинальную вместимость 220 т и снабжена трансформатором мощностью 133 МВА. Печь может работать с использованием жидкого остатка металла после выпуска («болото»). Масса «болота» составляет 30 – 35 т. схема ДСП-220 представлена на рисунке 2.1.

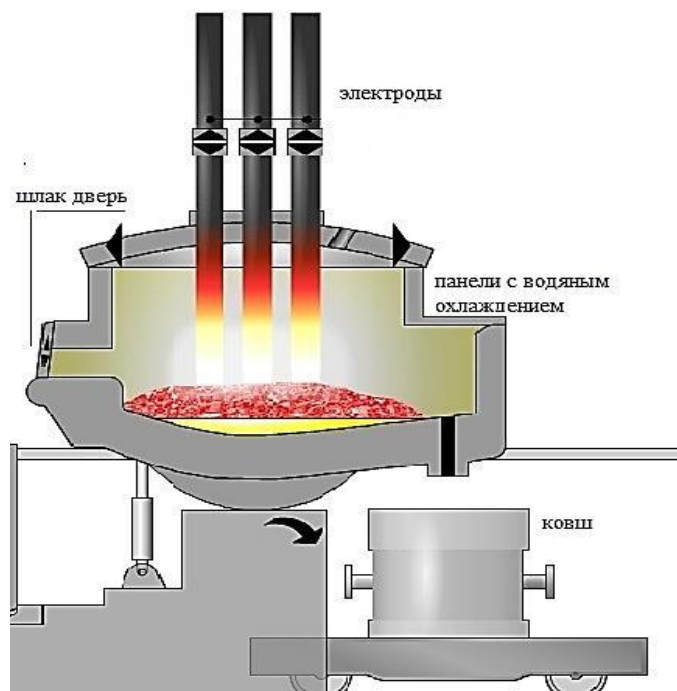


Рисунок 2.1 - Схема дуговой сталеплавильной печи ДСП – 220 EZZ Flat Steel

Через подину печи вводится аргано-кислородная смесь для более эффективного перемешивания металлической ванны.

Основные характеристики печи ДСП – 220 представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Характеристики дуговой сталеплавильной печи ДСП-220

Высота	5390 мм	Наклон к эркеру	+15°
Диаметр	15400 мм	Наклон при удалении шлака	-20°
Число панелей	14	Мощность трансформатора	133+20 % МВА
Масса металла на выпуске	185 т	Вторичное напряжение	До 1100 В
болото	30-35 т	Диаметр электрода	609 мм
Объём	202 м ³	Плотность тока	7 А/мм ²
Вместимость корзины	125 т лома		

Внешний вид печи ДСП – 220, эксплуатируемой на предприятии EZZ Flat Steel, представлен на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 - Дуговая сталеплавильная печь ДСП-220 (EZZ FLAT STEEL), Египет

2.2 Состав используемых материалов

Металлургический завод в Египте EZZ Flat Steel производит 1,2 млн. т горячекатаного листа толщиной 1 - 12 мм. [87] Требования к химическому составу выплавляемой типичной строительной стали представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - 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

Для прокатки используется непрерывно-литая заготовка в форме сляба толщиной 300 мм и шириной 2000 мм. Жидкий полупродукт выплавляют в дуговой печи вместимостью 220 т с выпуском 185 т жидкого металла и остатком металла в печи -30 - 35 т. Мощность печи составляет 133 МВА. В составе шихты используются металлизированные окатыши и ГБЖ в соотношении 1:1 в количестве от 25 до 65 %; металлический лом - от 36 до 72 %, твердый чугун - от 0 до 5 тонн. Для шлакообразования применяется известь от 45 до 85 кг на тонну выпускаемого жидкого полупродукта. Составы металлизированных окатышей, чугуна, лома, извести и пыли приведены в таблицах 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7 соответственно [62].

Таблица 2.3 - Химический состав губчатого железа (металлизированных окатышей и ГБЖ), применяемого на заводе EZZ Flat Steel, %

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 2.4 - Химический состав чугуна, %

C	Si	Mn	P	S
4,10	0,71	2,55	0,40	0,047

Таблица 2.5- 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	0,037	0,01	0,3	0,01	0,071	0,006	0,12	0,04	0,004	98,23

Таблица 2.6 - Химический состав извести, %

MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	CaO
6,5	3,5	0,1	0,08	90,32

Таблица 2.7 - Таблица 18 -Химический состав пыли, %

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅
10	3	5	0,8	48	2,5	0,25	0,45	4	1,7	3	0,06	0,008

Анализ таблиц 2.3, 2.4, 2.5 показывает, что металлизированное сырье и чугун содержат достаточно много фосфора: 0,061 % и 0,4 % соответственно. Ясно, что такое высокое содержание фосфора в шихтовых материалах должно создавать трудности в получении стали с целевым содержанием фосфора 0,01 %.

Для выявления и анализа особенностей технологии плавки стали с использованием высокофосфористого железа прямого восстановления также были проведены плавки с введением в шихту металлизированного сырья с низким содержанием фосфора – 0,012 %. Состав низкофосфористых окатышей и ГБЖ приведен в главе 5.

На рисунке 2.3 представлен внешний вид различных типов металлолома, используемого при выплавке стали в ДСП-220.



Рисунок 2.3 - Типы металлолома, используемые в ДСП-220 компании EZZ Flat Steel, Египет.

Пакетированный лом (а), шредерный лом (б), тяжеловесный лом (в), листовая обрезь (г),
легковесный лом (д)

Внешний вид чугуна и металлизированного сырья (металлизированные окатыши и горячебрикетированное железо), используемого в ДСП – 220, представлен на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Металлизированные окатыши (а), горячебрикетированное железо (б) и чугун (в), загружаемые в ДСП - 220, компания EZZ Flat Steel, Египет

2.3 Базовая технология

Вначале в ДСП загружают и проплавляют две корзины шихты, которая состоит в основном из лома; доля окатышей в ней не превышает 30%, что отвечает сложившимся представлениям о доле металлизированного сырья в шихте при порционной загрузке [62]. После расплавления шихты шлак удаляют и через отверстие в своде осуществляют непрерывную загрузку металлизированных окатышей и ГБЖ в соотношении 1:1; одновременно с металлизированным сырьем в печь подается известь.

В первую корзину загружают 80 т лома, 20 т губчатого железа, до 5 т чугуна и 2 т кокса. Через 8 минут после завалки первой корзины и ввода в печь 10 МВт·ч электроэнергии образуется ванна жидкого металла. На эту ванну через отверстие в своде подают 3 т извести и 0.5 т доломита. Присадка шлакообразующих осуществляется далее непрерывно вплоть до подачи второй корзины. После загрузки первой корзины и включения печи проводят дополнительный подогрев шихты газокислородными горелками. За период плавления первой корзины расход кислорода составляет 1500 м³, природного газа- 300 м³, расход

порошкообразного углерода- 300 кг. Период плавления первой корзины считается законченным после ввода 24 МВт·ч электроэнергии и 1,5 МВт·ч химической энергии.

Таблица 2.8 - Характеристики базовой технологии выплавки полупродукта с использованием металлизированного сырья на заводе EZZ Flat Steel [62]

Операция	Масса шихтовых материалов, т / показатели плавки			Длительность операции, 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 (до 70 % массы шихты в корзине)				8	26	18	
Начало непрерывной присадки извести и доломита	известь		доломит		После 10 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. T = 1560...1580° C			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 м³/(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. T = 1630...1670° C			85	85		
Выпуск	Общая длительность плавки			85			
	Время под током					59	

Во второй корзине находится 45 т лома, 15 т губчатого железа, 3 т извести и 0.5 т доломита. Длительность второго периода плавления (после загрузки второй корзины) составляет около 20 мин. Расход кислорода через кислородные инжекторы составляет в среднем 2000 м³, через газокислородные горелки – 200 м³, расход природного газа - 250 м³. Во второй период для вспенивания шлака через три углеродных инжектора подается 200 кг порошкообразного кокса. Второй период считается законченным после ввода 26 МВт·ч электроэнергии и 2 МВт·ч химической энергии. После завершения второго периода наступает третий период.

В течение третьего периода в печь через отверстие в своде непрерывно подают до 100 т металлизированного сырья. Соотношение МОК: ГБЖ обычно составляет 1:1. Одновременно с губчатым железом в печь через отверстие в своде непрерывно подают известь (6 т); доломит в этом периоде не вводят. Расход кислорода в третьем периоде составляет 3000 м³,

порошкообразного до 1000 кг (кусовый кокс присаживают по необходимости); природный газ в это время не подают. Средняя длительность периода - 24 минуты. За это время в ДСП вводят 33 МВт·ч электроэнергии и 5 МВт·ч химической энергии.

После третьего периода следует четвертый период окислительного 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). В этот период печь обычно отключена. Это обеспечивает получение требуемых низких концентраций азота (ниже 0,008 %) на заключительном этапе плавки. Также в четвертый период возможно введение небольшого количества металлизированного сырья для снижения концентрации меди в полупродукте.

В ходе плавки ведется окисление ванны газообразным кислородом с общим расходом от 35 до 40 м³/т. Для вспенивания шлака используют присадки кускового кокса (16 - 20 кг/т) в составе шихты, находящейся в первой бадье. Параллельно в ходе плавки на шлак присаживают порошкообразный кокс крупностью 1 - 3 мм в среднем в количестве 8 кг/т.

Удаление шлака осуществляют при наклоне печи дважды. В первый раз - после проплавления двух корзин и второй раз - после завершения непрерывной загрузки металлизированных материалов. После второго удаления шлака замеряют температуру, отбирают конечные пробы металла и шлака. После этого производят выпуск полупродукта в ковш. Период рафинирования, который обычно длится 5 - 7 минут, может повторяться несколько раз при условии недостижения требуемой температуры и химического состава металла. Основные характеристики исследуемой базовой технологии приведены в таблице 2.8.

Отметим, что указанные параметры технологии, включая продолжительность операций, носят приближенный характер и на реальных плавках довольно сильно варьируют.

Из таблицы 2.8 видно, что характеристики процесса выплавки стали в ДСП-220 с использованием металлизированного сырья не являются оптимальными в сравнении, например, с характеристиками технологии, применяемой на Оскольском электрометаллургическом комбинате [77]. В связи с этим, в частности, анализ изложенной базовой технологии и её совершенствование явились предметом настоящего исследования.

2.4 Методика исследования базовой технологии

Анализ процесса удаления фосфора проводили с использованием данных о составе металла, шлака и температуре для 183 плавов текущего производства. Как видно из приведенного выше описания базовой технологии, в ходе ее реализации производится контроль

достаточно большого количества параметров. Это должно сделать достоверным исследование этой технологии. В то же время по действующей технологии не предусмотрен отбор и анализ проб шлака после расплавления шихты, загруженной в печь корзинами. Ясно, что процессы окисления углерода, поведение кислорода и углерода при непрерывной подаче металлизированного сырья должны оказывать существенное влияние на дефосфорацию металлической ванны. Однако по действующей технологии не предусматривается измерение концентрации кислорода в период рафинирования после непрерывной загрузки металлизированного сырья. Отсутствие указанной информации затрудняет анализ процессов удаления фосфора и выработку рекомендаций для совершенствования и оптимизации представленной технологии. В связи с этим характеристики действующей технологии подкреплены специально проведенными дополнительными плавками (21 плавка), на которых дополнительно отбирали и анализировали пробы металла и шлака после проплавления шихты, загруженной корзинами. На этих же опытных плавках методом ЭДС в период рафинирования была измерена концентрация кислорода. Данные опытных плавков приведены в Приложении А. Типичные составы шлака и металла (пробы 1,2) представлены в таблицах 2.9 и 2.10.

Таблица 2.9 - Типичные составы шлака после расплавления двух корзин (проба 1) и после окончания непрерывной загрузки губчатого железа перед выпуском (проба 2), %

№ плавки	проба	CaO	SiO ₂	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂
1	1	32,56	15,28	35,33	6,16	6,46	1,94	0,68	0,897	0,659
	2	31,14	12,35	43,15	5,21	5,36	1,14	0,42	0,729	0,483
2	1	26,99	11,73	47,46	5,50	5,62	1,14	0,38	0,691	0,481
	2	23,84	11,37	49,79	7,05	5,18	1,27	0,44	0,581	0,458
3	1	27,61	12,22	46,48	4,24	5,88	1,84	0,56	0,668	0,469
	2	25,37	11,90	50,55	3,75	5,63	1,32	0,41	0,589	0,443

Таблица 2.10 - Типичные значения температуры и состава металла после расплавления двух корзин (проба 1) и после окончания непрерывной загрузки губчатого железа, перед выпуском (проба 2), %

№ плавки	проба	C	Mn	S	P	Cu	Ni	Cr	Sn	Si	T °C
1	1	0,055	0,019	0,04	0,01	0,206	0,067	0,037	0,0104	0,005	1535
	2	0,049	0,010	0,037	0,012	0,191	0,062	0,0259	0,0095	0,005	1620
2	1	0,049	0,019	0,026	0,012	0,378	0,057	0,013	0,001	0,001	1617
	2	0,042	0,008	0,016	0,013	0,256	0,042	0,005	0,0065	0,001	1645
3	1	0,067	0,016	0,027	0,009	0,183	0,073	0,023	0,0085	0,005	1527
	2	0,042	0,0076	0,023	0,014	0,146	0,058	0,015	0,0067	0,005	1623

Из таблиц 2.9 и 2.10 видно, что составы шлака и металла после расплавления двух корзин (проба 1) и после окончания непрерывной загрузки губчатого железа, перед выпуском (проба 2) достаточно близки. Это позволяет использовать большие массивы промышленных плавов для анализа процессов дефосфорации при использовании металлизированных окатышей и ГБЖ с высоким содержанием фосфора в составе шихты ДСП. Именно это обстоятельство позволило увеличить массив анализируемых плавов до 183 плавов текущего производства.

Кроме того, для выявления особенностей технологии плавки стали с применением высокофосфористого металлизированного сырья (0,061 % P) дополнительно, для сравнения, были проведены 26 плавов, на которых использовалось горячебрикетированное железо, содержащее 0,012 % фосфора. Контроль этих плавов осуществлялся таким же образом, как это производится на обычных серийных плавках.

Пробы металла отбирали с помощью специального пробоотборника, обеспечивающего отбор пятактовых проб толщиной 5...7 мм и диаметром 30 мм. после охлаждения и шлифовки пробы металл подвергали анализу с использованием эмиссионного спектрометра Spectrolab M9.

Пробы шлака отбирали с помощью металлической ложки. Далее шлак измельчали до размера не более 0,25 мм и прессовали в таблетки. Таблетки анализировали с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на приборе XRF Bruker S4.

Применение современных методов химического анализа обеспечивает достоверность результатов определения состава металла и шлака.

Концентрацию кислорода определяли методом ЭДС с использованием датчиков фирмы Sider Electronic Industries Limited. Температуру металла измеряли термопарой BP 5/20, датчики температуры изготовлены фирмой Sider Electronic Industries Limited.

На рисунке 2.5 представлено соответствие состава шлака перед непрерывной загрузкой и МОК, и ГБЖ от состава шлака перед выпуском. Видно, что по составу конечного шлака можно оценить состав шлака перед непрерывной подачей металлизированного сырья. Это обстоятельство позволило присоединить к 21- й экспериментальной плавке массив из 162-х промышленных плавов и подвергнуть полученный общий массив из 183-х плавов анализу и обработке с целью изучения поведения фосфора при использовании высокофосфористого металлизированного сырья в составе шихты ДСП-220.

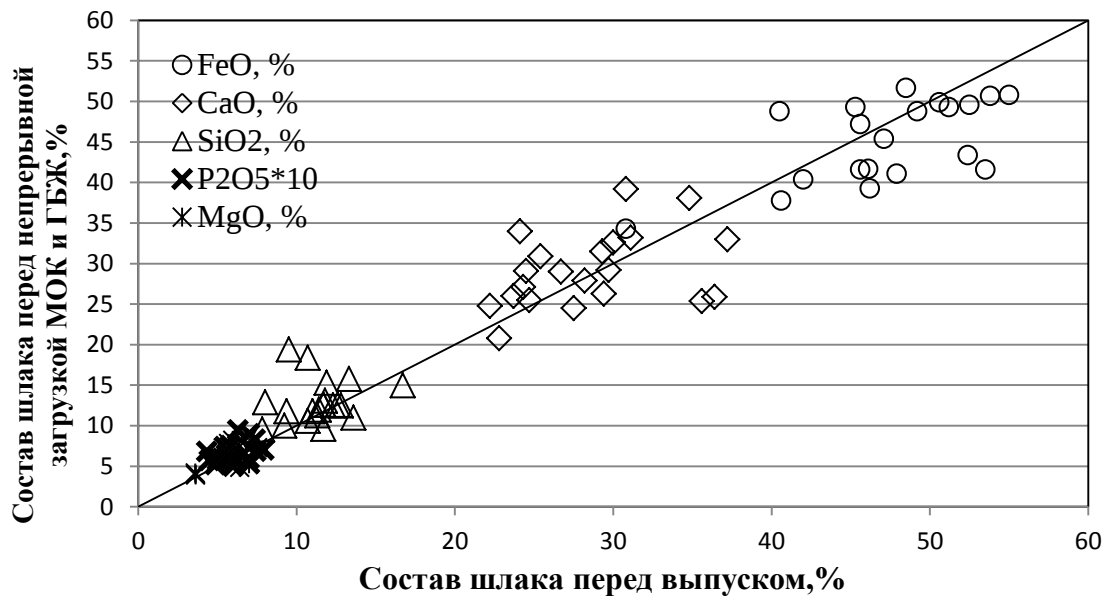


Рисунок 2.5 – Соответствие состава шлага перед непрерывной загрузкой МОК и ГБЖ от состава шлага перед выпуском

Выводы по главе 2

В данной главе приведена базовая технология выплавки полупродукта с использованием металлизированного сырья на заводе EZZ Flat Steel и ее основные характеристики. Предложена методика исследования данной технологии с целью ее совершенствования.

Показано, что пробы металла и шлака, отобранные после расплавления корзин с ломом и металлизированным сырьем, удовлетворительно коррелируют с составами металла и шлака в финишный период плавки. Это позволяет расширить массив анализируемых данных с 21-й до 183-х плавов. Даны характеристики методов контроля состава металла и шлака, а также температуры и окисленности ванны.

3 АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ДЕФОСФОРАЦИИ ПРИ ВЫПЛАВКЕ СТАЛИ ИЗ МЕТАЛЛИЗОВАННОГО СЫРЬЯ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА

3.1 Влияние доли металлизированного сырья в шихте на содержание фосфора в металле и шлаке. Балансовый анализ процесса дефосфорации

На рисунке 3.1 представлена зависимость содержания фосфора в жидком полупродукте перед выпуском из ДСП от доли металлизированного сырья в составе шихты. Металлизированная часть шихты состоит из 50 % ГБЖ и 50 % металлизированных окатышей. Из рисунка видно, что увеличение количества металлизированного сырья в шихте с 26 до 63 % приводит к возрастанию концентрации фосфора в полупродукте с 0,005 до 0,015 %. Видно также, что добавление в состав шихты 2 % чугуна, содержащего 4 % С и 0,4 % Р, не оказывает влияния на содержание фосфора в полупродукте. При построении рисунка 1 использован весь массив данных (183 плавки).

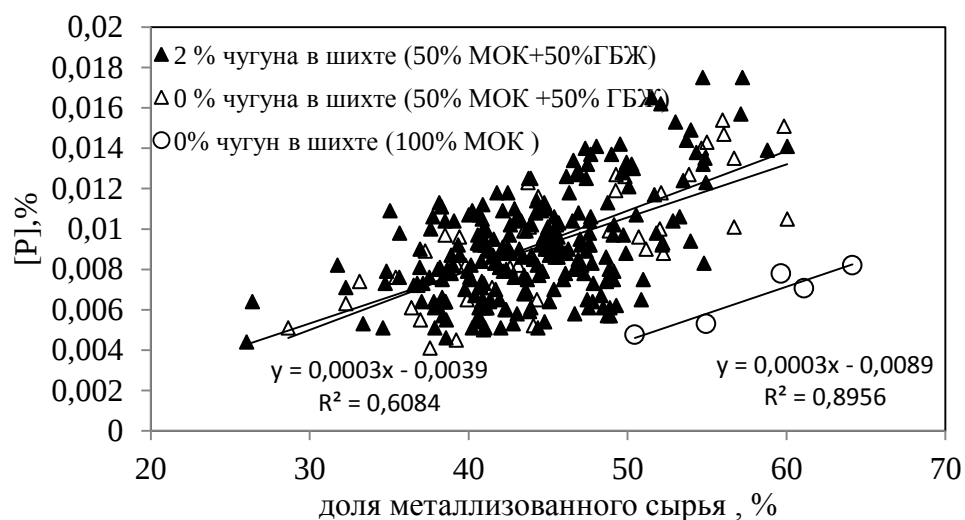


Рисунок 3.1 – Зависимость содержания фосфора в жидком полупродукте от доли металлизированного сырья в шихте ДСП

Рисунок 3.2 показывает зависимость содержания оксида фосфора в шлаке перед выпуском полупродукта из ДСП от доли металлизированного сырья в шихте. Видно, что концентрация оксидов фосфора в шлаке резко снижается при увеличении содержания губчатого железа в шихте. Это подтверждает необходимость анализа и оптимизации процессов распределения фосфора между металлом и шлаком при плавке металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора.

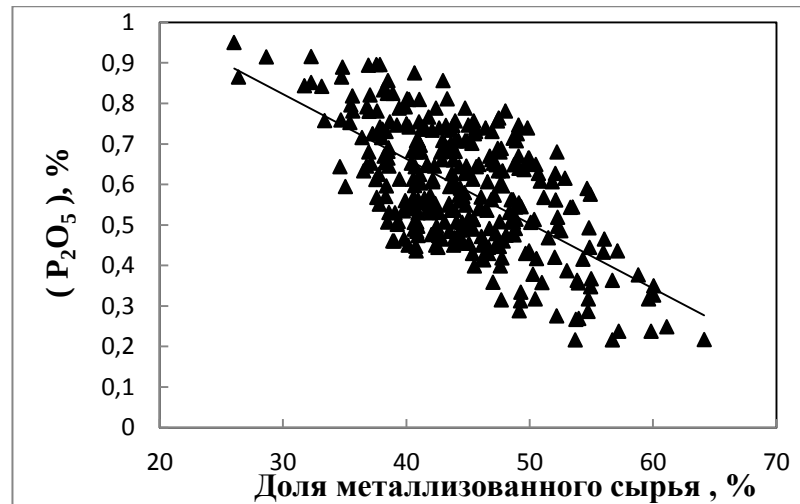


Рисунок 3.2 – Зависимость содержания концентрации оксида фосфора в шлаке от доли металлизированного сырья в шихте

Отметим, что концентрация фосфора в металлизированных окатышах и ГБЖ известна – 0,061 %. В то же время концентрация фосфора в ломе неизвестна, что существенно затрудняет анализ процесса дефосфорации. Можно было бы принять эту концентрацию равной типичному содержанию фосфора в углеродистых и низколегированных сталях. Однако для более точной оценки содержания фосфора в ломе целесообразно рассчитать его, исходя из распределения фосфора только между металлом и шлаком. Затем полученные оценки по содержанию фосфора можно сравнить с обычным уровнем фосфора в стали. Близость этих величин укажет на справедливость допущения о распределении фосфора в системе «металл – шлак».

Зная состав шихты, запишем выражение для начального содержания фосфора в шихте:

$$[P]_н = Z_{лом} \cdot [P]_{лом} + Z_{гуж} \cdot [P]_{гуж} + Z_{чуг} \cdot [P]_{чуг} \quad (3.1)$$

где $Z_{лом}$, $Z_{гуж}$, $Z_{чуг}$ – доля лома, губчатого железа и чугуна в шихте соответственно.

Результат дефосфорации опишем балансовым уравнением:

$$m_{Me}[P]_н + m_{шл}(P)_н = m_{Me}[P]_к + m_{шл}(P)_к \quad (3.2)$$

Это уравнение записано из условия, что масса фосфора в металле и шлаке в начале процесса дефосфорации (индекс «н» при переменных величинах) и по ее окончании (индекс «к») остается постоянной и фосфор не выделяется в газовую фазу. Условно принято, что масса металла и шлака в ходе перераспределения фосфора не меняется.

Выразим из балансового уравнения начальную концентрации фосфора в шихте:

$$[P]_н = \frac{m_{Me}[P]_к + m_{шл}(P)_к - m_{шл}(P)_н}{m_{Me}} \quad (3.3)$$

Величины $m_{\text{шл}}$ и $(P)_k$ определяются из выражений:

$$m_{\text{шл}} = \frac{m_{\text{изв}} \cdot (\%CaO_{\text{изв}})}{(\%CaO)} \quad (3.4)$$

где $(\% CaO)$ и $(\% CaO_{\text{изв}})$ – содержание оксида кальция в шлаке и извести соответственно.

$$(P)_k = \frac{62(\%P_2O_5)_k}{142} \quad (3.5)$$

Определив $[P]_n$, найдем концентрацию фосфора в ломе по формуле:

$$[P]_{\text{лом}} = \frac{[P]_n - Z_{\text{суж}} \cdot [P]_{\text{суж}} - Z_{\text{чуг}} \cdot [P]_{\text{чуг}}}{Z_{\text{лом}}} \quad (3.6)$$

На рисунке 3.3 представлено распределение расчетных концентраций фосфора в ломе при содержании фосфора в окатышах 0,061 % по доле плавов от их общего количества. Из рисунка видно, что более 60 % плавов отвечают содержанию фосфора в ломе от 0,02 до 0,05 %, что близко к обычно наблюдаемым содержаниям фосфора в рядовых углеродистых сталях. Пониженные концентрации фосфора в ломе (ниже 0,02 %) обусловлены использованием собственных низкофосфористых отходов проката в шихте.

Повышенные концентрации фосфора в ломе могут быть вызваны также превышением фактических концентраций фосфора в металлизированном сырье и чугуне относительно номинальных – 0,061 % и 0,4 % соответственно. В дальнейших расчетах использовали среднее содержание фосфора в ломе - 0,036 %.

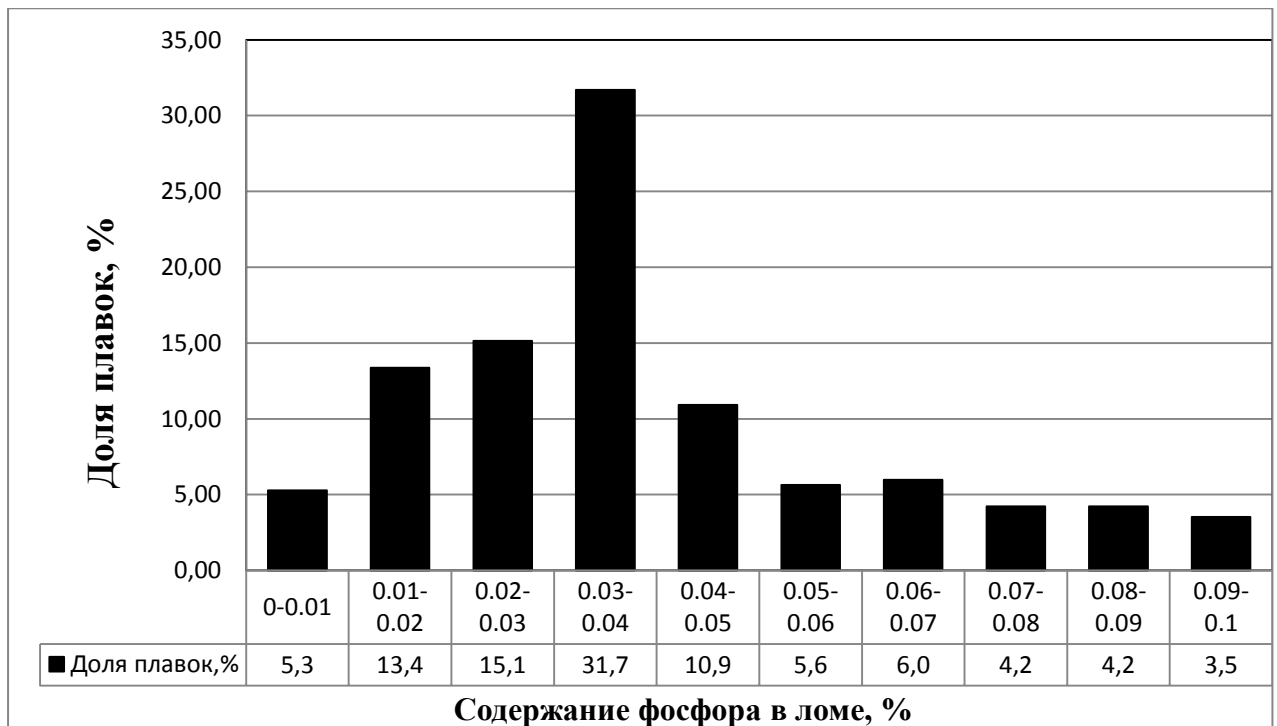


Рисунок 3.3 – Распределение расчетных концентраций фосфора в ломе при содержании фосфора в окатышах 0,061 %

После определения содержания фосфора в ломе целесообразно рассмотреть зависимость концентрации фосфора в полупродукте от доли лома в шихте. Указанная зависимость представлена на рисунке 3.4.

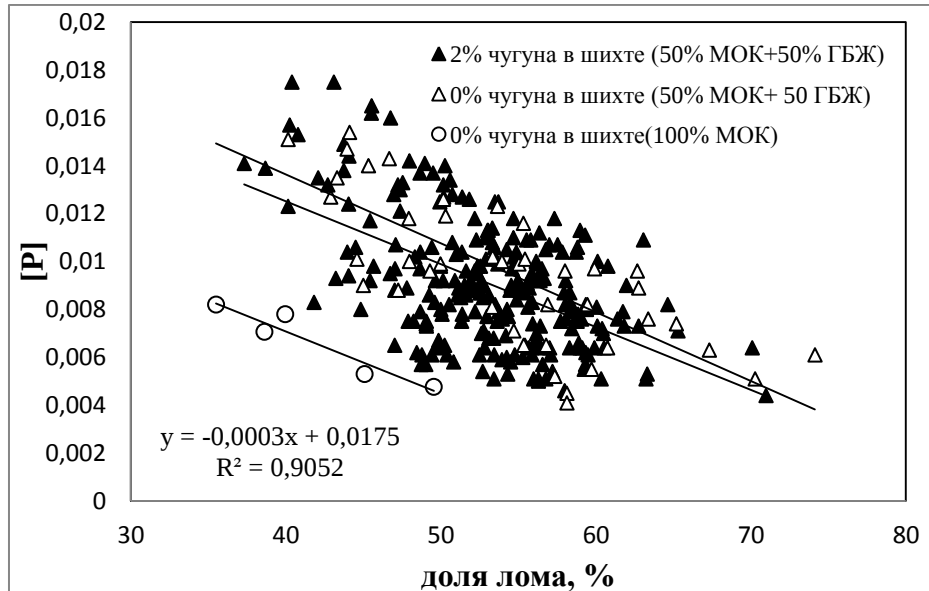


Рисунок 3.4 – Зависимость содержания фосфора в жидком полупродукте от доли лома в шихте

Из рисунка 3.4 видно, что повышение доли лома в шихте от 37 до 72 % сопровождается снижением концентрации фосфора примерно с 0,015 до 0,005 %. Из данной зависимости следует, что для получения полупродукта с пониженным содержанием фосфора целесообразно увеличивать долю лома в шихте. Отметим, что этот вывод не является очевидным; в литературе [44, 49] содержатся сведения о том, что снижение доли лома в шихте, замена его металлизированным сырьем должна сопровождаться понижением концентрации фосфора в металле. В связи с этим необходимо более детально изучить процесс дефосфорации металлической ванны при использовании в шихте ДСП металлизированного сырья и лома.

Определение концентрации фосфора в ломе (0,036 %) позволяет составить баланс по фосфору для каждой из 183-х плавов. Примеры такого баланса для плавов, в которых производили непрерывную присадку только металлизированных окатышей (100 т) и только горячебрикетированного железа (90 т) приведены, соответственно, в таблицах 3.1 и 3.2. Примем, что концентрация фосфора в конечном рафинировочном вспененном шлаке в среднем равна 0,27 %. Масса этого шлака может быть оценена следующим образом. Промышленный опыт скачивания шлака из металлургических агрегатов показывает, что удалить шлак без потерь металла удастся только в том случае, если толщина остающегося шлака составляет более 2 см. Примем, что толщина оставшегося в печи рафинировочного вспененного шлака

равна 2 см. Плотность не вспененного шлака можно принять равной $\rho = 3 \text{ г/см}^3$ [63, 55]. Учтем, что скачиваемый шлак является вспененным. Степень вспенивания шлака при плавке металлизированных окатышей зависит от основности и окисленности шлака; средняя основность и окисленность изучаемых шлаков равна 2,5...3 и 25...30 % соответственно. По данным [64] степень вспенивания такого шлака в среднем составляет $\Delta h/h_0 = 3,5$. Тогда относительное увеличение объема шлака после вспенивания $\Delta V/V_0 = \Delta h/h_0 = 3,5$; следовательно объем шлака после вспенивания будет равен $V = V_0 + \Delta V = V_0 + 3,5V_0$. Если $V_0 = 1 \text{ см}^3$, то $V = 4,5 \text{ см}^3$, и тогда плотность вспененного шлака определяется как $\rho_{\text{всп}} = 3/4,5 = 0,67 \text{ г/см}^3$. При диаметре печи $d = 15,4 \text{ м}$ и толщине шлака $h = 2 \text{ см}$ масса его составит $m_{\text{шл}} = \pi \cdot d^2 \cdot h \cdot \rho_{\text{всп}} / 4 = 2458 \text{ кг}$ и масса фосфора, вносимая с остатком рафинировочного шлака равна $2458 \cdot 0,27/100 = 6,64 \text{ кг}$.

Таблица 3.1 - Баланс фосфора при плавке стали в ДСП-220 при условии непрерывной загрузки 100 т металлизированных окатышей

Задано, кг		Масса Р, кг	%	Получено, кг		Масса Р, кг	%
Лом	84700*0,036/100	30,49	21,35	Металл	(180000+30000)*0,0078/100	16,38	12,12
Корзина - 25,2 т МОК+ГБЖ Непрерывно -100 т МОК	125200*0,061/100	76,37	53,47	Шлак	32792*0,330/100	108,21	80,10
Чугун	5200*0,4/100	20,8	14,56	Пыль	5025*0,20/100	10,5	7,77
Кокс	4370*0,01/100	0,44	0,31				
Известь	11027*0,043/100	4,74	3,32				
Доломит	1000*0,1/100	1	0,70				
«Болото» предыдущей плавки	30000*0,0078/100	2,34	1,64				
От шлака предыдущей плавки	2460*0,27/100	6,64	4,65				
Итого		142,82	100	Итого		135,09	100
				Невязка		7,73 кг	

Таблица 3.2 - Баланс фосфора при плавке стали в ДСП-220 при условии непрерывной загрузки 90 т горячебрикетированного железа

Задано, кг		Масса Р, кг	%	Получено, кг		Масса Р, кг	%
Лом	112000*0,036/100	40,32	25,44	Металл	(178000+30000)*0,0165/100	34,32	23,63
Корзина – 34,9 т МОК+ГБЖ Непрерывно -90 т ГБЖ	124900*0,061/100	76,19	48,07	Шлак	49160*0,2044/100	100,48	69,21
Чугун	5500*0,4/100	22,0	13,88	Пыль	5200*0,20/100	10,40	7,16
Кокс	4540*0,01/100	0,45	0,29				
Известь	16160*0,043/100	6,95	4,38				
Доломит	1000*0,1/100	1	0,63				
«Болото» предыдущей плавки	30000*0,0165/100	4,95	3,12				
От шлака предыдущей плавки	2460*0,27/100	6,64	4,19				
Итого		158,50	100	Итого		145,2	100
				Невязка		13,27 кг	

Из таблиц 3.1 и 3.2 видно, что баланс между приходом и расходом фосфора выполняется с учетом некоторой невязки. Величина этой невязки была оценена для 178-ми плавов с непрерывной присадкой металлизированных окатышей и ГБЖ (50% на 50 %) и 5-ти плавов с непрерывной присадкой МОК. И в том, и в другом случае масса полученного фосфора была примерно на 5 % (5,4 % и 5,8% соответственно) меньше массы фосфора, поступившего с шихтовыми материалами. Эту системную недостачу фосфора в полученных металле, шлаке и пыли можно объяснить переходом некоторого количества фосфора в газовую фазу. О возможности такого явления упоминалось в литературе [89] применительно к производству ферросплавов, а также при присадке кокса на поверхность шлака в окислительный период плавки коррозионностойкой стали. То есть можно считать, что с относительной погрешностью ~ 5 % баланс по фосфору в системе «металл – шлак» соблюдается. Справедливость достаточно точного соблюдения баланса по фосфору иллюстрирует рисунок 3.5, на котором представлено соотношение между массой фосфора, вносимого ломом, металлизированным сырьём, чугуном, коксом, известью, доломитом, «болотом» предыдущей плавки, остатком шлака после выпуска и массой фосфора, содержащегося в металле, шлаке и пыли перед выпуском.

Из таблиц 3.1 и 3.2 следует, что основным источником фосфора в обоих случаях является первородное сырье (окатыши и ГБЖ). Оно вносит в шихту около 50 % фосфора, порядка 20...25 % фосфора вносит лом, 14...15 % приходит из чугуна, 8...10 % могут внести известь и доломит. Представление о том, что основным источником фосфора в шихте является металлизированное сырье, дает рисунок 3.6. Из рисунка 3.6 видно, что при доле металлизированного сырья более 35 % именно оно является основным источником фосфора. При дальнейшем увеличении доли губчатого железа в шихте количество фосфора, вносимого им, превалирует над массой фосфора, вносимого ломом.

Кроме того, из сравнительного анализа таблиц 3.1 и 3.2 следует, что при непрерывной присадке ГБЖ масса фосфора, остающегося в полупродукте, в этом случае составляет 34,32 кг, что примерно в два раза больше, чем при непрерывной загрузке металлизированных окатышей – 16,38 кг. Видно, что при использовании ГБЖ дефосфорация протекает менее полно, чем при использовании металлизированных окатышей.

Представляется, что рост доли губчатого железа в целом (и металлизированных окатышей, и ГБЖ) должен приводить к снижению степени дефосфорации η . Данную величину рассчитывали по формуле

$$\eta = \frac{m_{P, \text{шихта}} - m_{P, \text{Ме}}}{m_{P, \text{шихта}}} \cdot 100\% \quad (3.7)$$

где $m_{P, \text{шихт}}$ - масса фосфора, вносимого в печь с шихтовыми материалами: лом, металлized сырьё, чугун, кокс, известь, доломит, «болото» и остаток шлака от предыдущей плавки;

$m_{P, \text{Ме}}$ - масса фосфора в полупродукте.

При расчете η было принято, что фосфор из всех шихтовых материалов сначала переходит в металлическую ванну, а затем происходит рафинирование ванны за счет шлака.

Из рисунка 3.7 видно, что действительно при увеличении доли металлized сырьё степень удаления фосфора резко снижается. Более того, с повышением содержания губчатого железа в шихте падение величины η усиливается. Это говорит о том, что введение высокофосфористого сырьё в шихту отрицательно влияет на дефосфорацию не только через увеличение начальной концентрации фосфора, но и за счет влияния на химизм процесса дефосфорации. Особенности этого влияния необходимо изучить более детально, в частности, проанализировать изменение массы шлака, его основности, окисленности и температуры. Отметим, что из рисунка 3.7 видно также, что степень удаления фосфора при непрерывной загрузке металлized окатышей и использовании в шихте горячебрикетированного железа и его смеси с окатышами существенно различается. При использовании окатышей дефосфорация протекает гораздо полнее. Например, для 50 % металлized сырьё в шихте при использовании в составе шихты ГБЖ и смеси ГБЖ с окатышами степень удаления фосфора составляет ~ 83 %; при непрерывной загрузке окатышей – 93 %. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что поведение фосфора (степень дефосфорации) при загрузке ГБЖ и смеси ГБЖ с МОК практически идентична. Этот эффект является интересным и требует отдельного анализа.

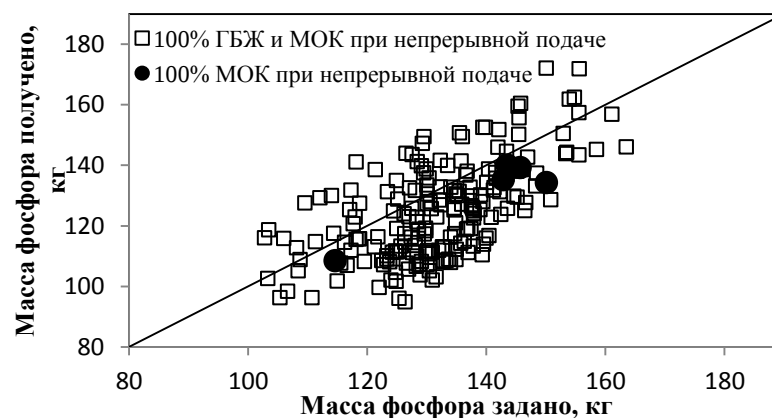


Рисунок 3.5 – Соотношение между массой фосфора, вносимого с ломом, металлized сырьём, чугуном, коксом, известью, доломитом, «болотом» предыдущей плавки, и остатком шлака после выпуска и массой фосфора, содержащегося в металле, шлаке и пыли перед выпуском.

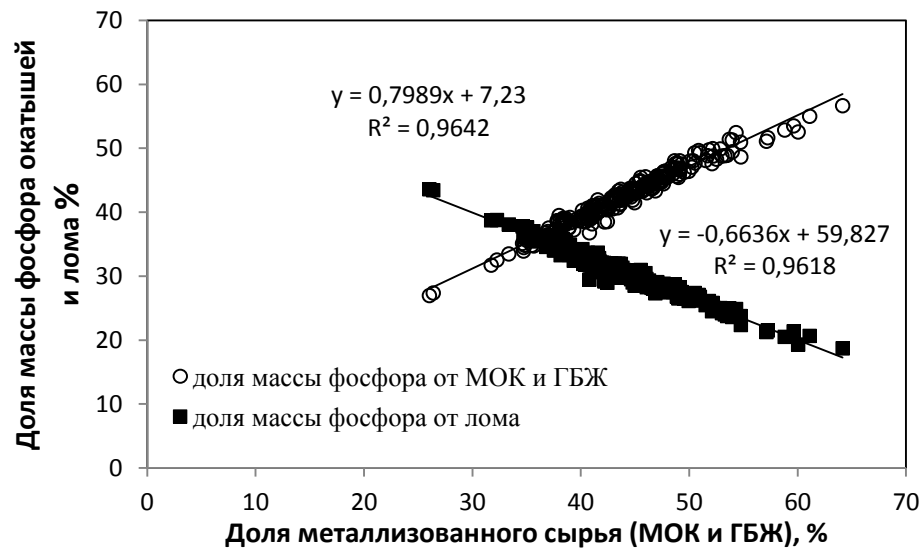


Рисунок 3.6 – Зависимость доли массы фосфора, вносимого металлized сырьем (МОК и ГБЖ) и ломом от доли металлized сырья в шихте

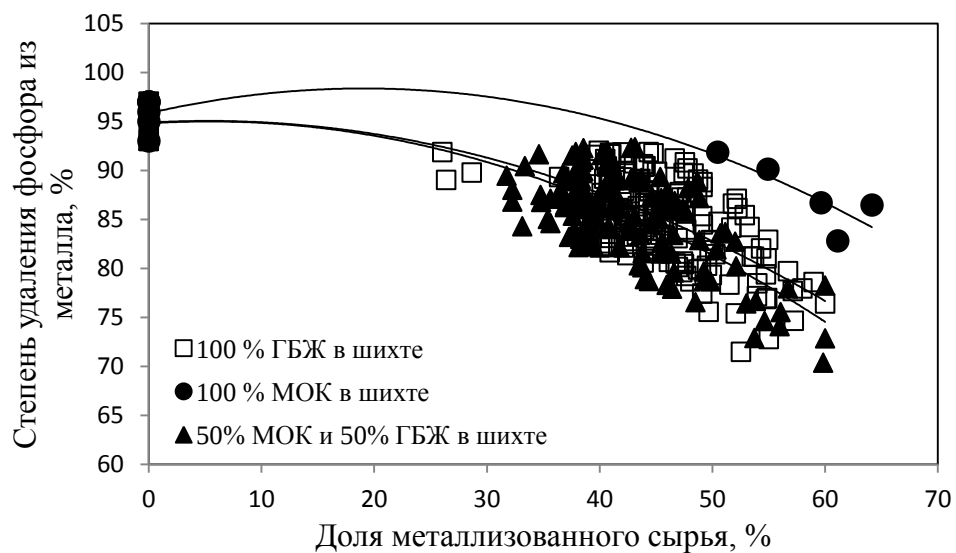
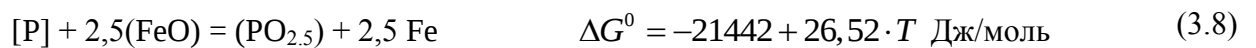


Рисунок 3.7 – Зависимость степени удаления фосфора из металла от доли металлized сырья в шихте

3.2 Анализ процесса дефосфорации с использованием методов термодинамики

Обычно окисление фосфора и перевод его в шлак в виде оксидов описывают реакцией [63, 58 и др.]:



Конечную концентрацию фосфора при рафинировании металла окислительным шлаком, содержащим FeO, можно найти, записав систему уравнений:

$$\begin{cases} m_{Me}[P]_н + m_{шл}(P)_н = m_{Me}[P]_к + m_{шл}(P)_к \\ L_{\phi} = \frac{(P)_к}{[P]_к} \end{cases}$$

Первое уравнение отражает рассмотренный выше принцип баланса фосфора в системе «металл-шлак» (3.8). Второе уравнение – это выражение для L_{ϕ} - фактического коэффициента распределения фосфора между металлом и шлаком. Индексы «н» и «к» соответствуют начальным и конечным состояниям металла и шлака. Массы металла и шлака, так же как и ранее, принимаются постоянными. Решение данной системы уравнений позволяет получить выражение для конечной концентрации фосфора в полупродукте:

$$[P]_к = \frac{[P]_н + \lambda \cdot (P)_н}{1 + \lambda \cdot L_{\phi}} \quad (3.9)$$

где $\lambda = \frac{m_{шл}}{m_{Me}}$ - кратность шлака.

Из выражения (3.9) видно, что конечная концентрация фосфора в полупродукте напрямую зависит от содержания фосфора в шихте $[P]_н$ и шлакообразующих $(P)_н$: чем больше $[P]_н$ и $(P)_н$, тем выше $[P]_к$, тем менее эффективно протекает дефосфорация. Как было показано выше, содержание фосфора в шихте растет с увеличением доли металлизированного сырья. Достаточно наглядно это показано на рисунке 3.8, где представлена зависимость массы фосфора, поступающего в шихту отдельно с ломом, металлизированным сырьем и в целом от этих источников. Из рисунка 3.8 видно, что когда доля металлизированного сырья в шихте превышает 35 %, общая масса фосфора начинает существенно возрастать.

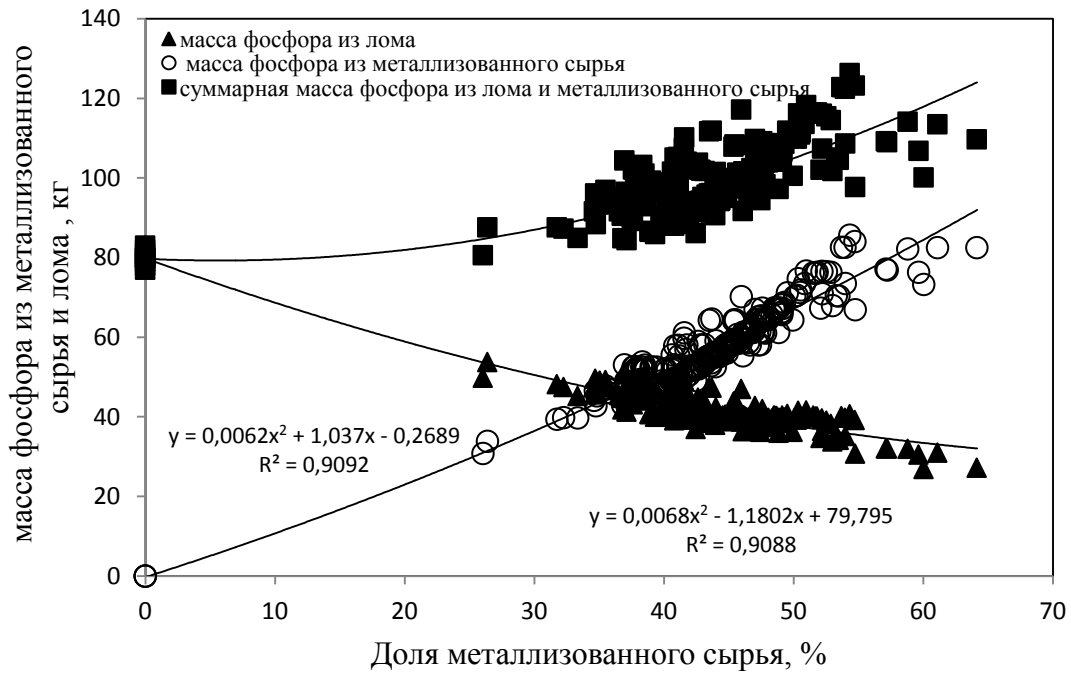


Рисунок 3.8 – Зависимость массы фосфора, поступающего в шихту отдельно с ломом, металлized сырьем (металлized окатыши и ГБЖ) и в целом от этих источников

Следует отметить, что одновременно с ростом массы фосфора в шихте должна измениться кратность шлака, расход извести и фактический коэффициент распределения фосфора L_f . Соответствующие зависимости представлены на рисунках 3.9, 3.10, 3.11. Для сравнения на всех графиках (рисунки 3.9, 3.10, 3.11) нанесены точки, относящиеся к плавке стали в ДСП без использования железа прямого восстановления (в шихте 100 % лома). Отметим, что масса шлака была рассчитана по формуле (3.4).

На рисунке 3.9 представлена зависимость кратности шлака λ от доли металлized сырья в шихте. Из рисунка 3.9 видно, что с увеличением доли окатышей и ГБЖ кратность шлака вначале практически не меняется, а затем, начиная с 35 %, стремительно возрастает до 22% при 60 % металлized сырья. Это связано с тем, что до 35 % губчатого железа в шихте массу фосфора и, в значительной степени, процесс дефосфорации определяет содержание фосфора в ломе.

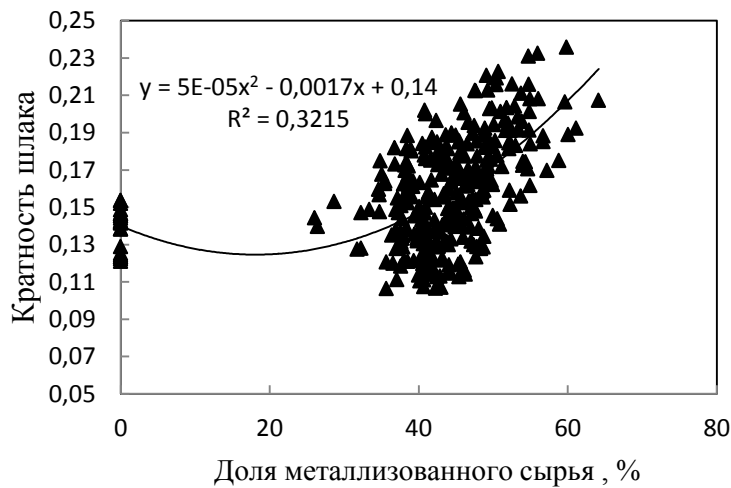


Рисунок 3.9 – Зависимость кратности шлака от доли металлизированного сырья в шихте

При повышенном содержании высокофосфористого губчатого железа в шихте значительно возрастает концентрация фосфора в металле, что должно вызывать рост расхода извести для ошлаковывания P_2O_5 . Это наглядно представлено на рисунке 3.10. Видно, 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 % металлизированным сырьем расход извести увеличится и составит порядка 80 кг/т. Увеличение массы присаживаемой извести должно улучшать дефосфорацию. Однако, как следует из рисунка 3.11 этого не происходит. Это противоречие можно разрешить с помощью анализа зависимости отношения фактического L_f и равновесного L_r коэффициентов распределения фосфора от доли металлизированного сырья в шихте (рисунок 3.12).

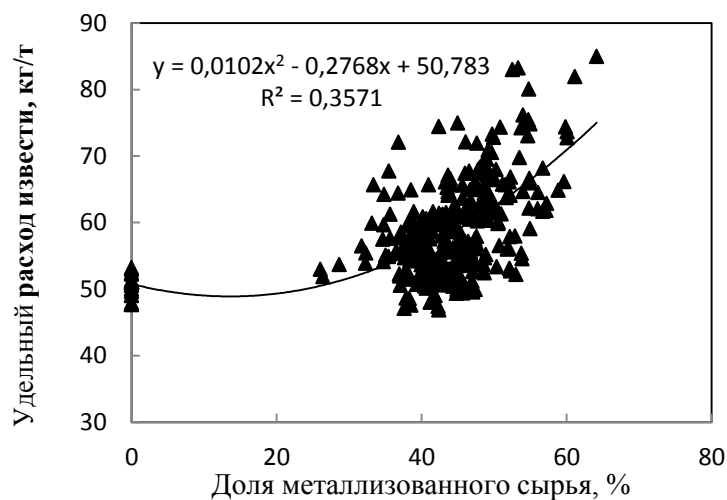


Рисунок 3.10 – Зависимость удельного расхода извести от доли металлизированного сырья в шихте

Из рисунка 3.11 видно, что величина $L_{\text{ф}}$ значительно уменьшается при увеличении доли железа прямого восстановления. Видно, что при повышении количества первородной составляющей в шихте от 23 до 67 % величина $L_{\text{ф}}$ снижается от 50...75 до 10, то есть примерно в пять раз. Отметим, что при плавке стали на шихте из 100% лома коэффициент распределения фосфора между металлом и шлаком составляет порядка 100. Также из рисунка 3.11 видно, что коэффициент распределения фосфора при непрерывной подаче металлизированных окатышей выше, чем при использовании ГБЖ (загрузка в составе корзин и непрерывно). В данном случае резкое снижение $L_{\text{ф}}$ при использовании металлизированного сырья превалирует над положительным влиянием увеличения расхода извести и кратности шлака на дефосфорацию. Причина подобного поведения фактически наблюдаемого коэффициента распределения фосфора не ясна. Некоторую определенность должен внести анализ зависимости отношения фактического коэффициента распределения фосфора $L_{\text{ф}}$ к равновесному $L_{\text{р}}$, то есть величины $\alpha_{\text{р}} = L_{\text{ф}}/L_{\text{р}}$ от доли металлизированных окатышей и ГБЖ в составе шихты. Величину $\alpha_{\text{р}}$ можно понимать, как степень достижения равновесия реакции дефосфорации, которая указывает на относительную эффективность удаления фосфора.

Равновесное значение коэффициента распределения фосфора $L_{\text{р}}$ рассчитывали, используя методику [55], основанную на оценке активности оксидов фосфора в шлаке по теории регулярных ионных растворов В.А.Кожеурова [58]. Согласно методике [55] реакцию окисления фосфора записывают в форме $[P] + 2,5(\text{FeO}) = (\text{PO}_{2,5}) + 2,5 \text{ Fe}$, константа равновесия которой имеет вид

$$\lg K = \lg \frac{x_{\text{PO}_{2,5}} \cdot \gamma_{\text{PO}_{2,5}}}{x_{\text{FeO}}^{2,5} \cdot \gamma_{\text{FeO}}^{2,5} \cdot [P] \cdot f_P} = \frac{1120}{T} - 1,385, \quad (3.10)$$

где $x_{\text{PO}_{2,5}}, x_{\text{FeO}}, \gamma_{\text{PO}_{2,5}}, \gamma_{\text{FeO}}$ – мольные доли и коэффициенты активности соответствующих оксидов в шлаке;

$[P], f_P$ – концентрация и коэффициент активности фосфора в металле;

Выразим $x_{\text{PO}_{2,5}}$ через концентрацию фосфора в шлаке (% P):

$$x_{\text{PO}_{2,5}} = \frac{(\%P)}{31 \cdot \Sigma n}, \quad (3.11)$$

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

Подставим $x_{\text{PO}_{2,5}}$ в выражение константы равновесия. После преобразований получим формулу для равновесного коэффициента распределения фосфора

$$L_P = \frac{(\%P)}{[\%P]} = \frac{31 \cdot K \cdot f_P \cdot x_{\text{FeO}}^{2,5} \cdot \gamma_{\text{FeO}}^{2,5} \cdot \Sigma n}{\gamma_{\text{PO}_{2,5}}} \quad (3.12)$$

Значения γ_{FeO} и $\gamma_{PO_{2,5}}$ вычисляли по теории регулярных ионных растворов [58].

$$\lg \gamma_{FeO} \approx \lg \gamma_{Fe} = \frac{1000}{T} [2,18x_{Mn}x_{Si} + 5,9(x_{Ca} + x_{Mg})x_{Si} + 10,5x_{Ca}x_P] \quad (3.13)$$

$$\lg \gamma_{PO_{2,5}} \approx \lg \gamma_{(P)} = \lg \gamma_{Fe} - \frac{10500}{T} x_{Ca}, \quad (3.14)$$

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

На рисунке 3.12 представлена зависимость α_p от доли металлизированного сырья в шихте. Видно, что относительная эффективность дефосфорации также резко падает с увеличением доли металлизированного сырья: от $\alpha_p \approx 1$ при использовании в завалке только лома до $\alpha_p = 0,1...0,4$ при 50...60% металлизированных окатышей и ГБЖ в шихте. То есть процесс дефосфорации при применении металлизированного сырья, содержащего порядка 1,5 % углерода, явно далёк от равновесия, определяемого, в частности, формулой (3.12). И поэтому дефосфорация при плавке металлизированного сырья протекает менее эффективно, чем в ходе плавке лома.

Содержательный анализ процессов, протекающих при дефосфорации, показывает, что здесь одновременно наблюдаются следующие реакции. Переход кислорода из шлака в металл, взаимодействие этого кислорода с углеродом и фосфором, переход образующихся оксидов CO и P_2O_5 в газовую и шлаковую фазу, соответственно. При этом следует отметить, что при плавке лома и металлизированных окатышей должны наблюдаться разнонаправленные потоки кислорода и углерода в системе «металл – шлак».

Когда плавят лом, поток кислорода идет от газовой фазы через шлак к металлу. Поток углерода направлен навстречу. Очевидно, что на границе раздела «металл – шлак» будут наблюдаться пониженные концентрации углерода и, соответственно, повышенные концентрации кислорода. Повышенное содержание кислорода должно привести к тому, что реакция окисления фосфора будет смещена вправо, в сторону образования продуктов реакции – (P_2O_5).

Противоположная ситуация наблюдается при непрерывной подаче металлизированных окатышей и ГБЖ на шлак. В этом случае углерод, оставшийся после восстановления оксидов железа в окатыше (ГБЖ), постоянно раскисляет металл на границе со шлаком и, очевидно, снижает концентрацию FeO в пограничном слое шлака. Ясно, что здесь потоки кислорода и углерода к границе шлака с металлом направлены параллельно, сверху вниз. Пониженное содержание кислорода в металле в этом случае не обеспечивает должного смещения равновесия реакции дефосфорации в сторону (P_2O_5). Именно поэтому дефосфорация металла при

непрерывной загрузке металлизированного сырья должна протекать менее полно, нежели при плавке лома. Отметим, что при загрузке окатышей в составе корзин в ходе расплавления также может происходить всплытие окатышей из металлической ванны на границу «металл – шлак». То есть, и при порционной загрузке окатышей и ГБЖ может наблюдаться раскисление металла на границе со шлаком и, соответственно, ухудшение условий дефосфорации.

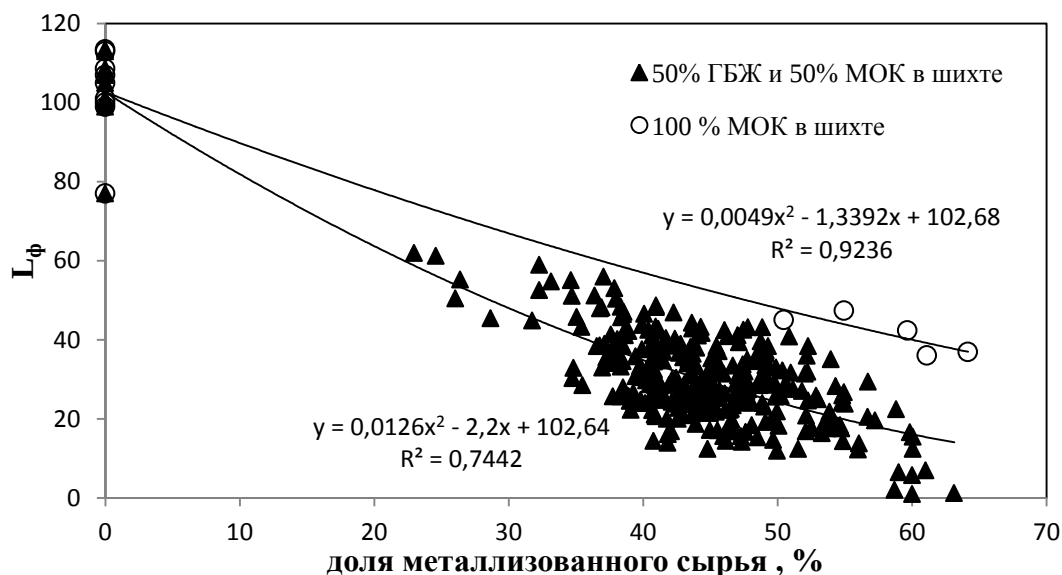


Рисунок 3.11 – Зависимость фактического коэффициента распределения фосфора от доли металлизированных окатышей и ГБЖ в шихте (загрузка корзинами + непрерывная загрузка)

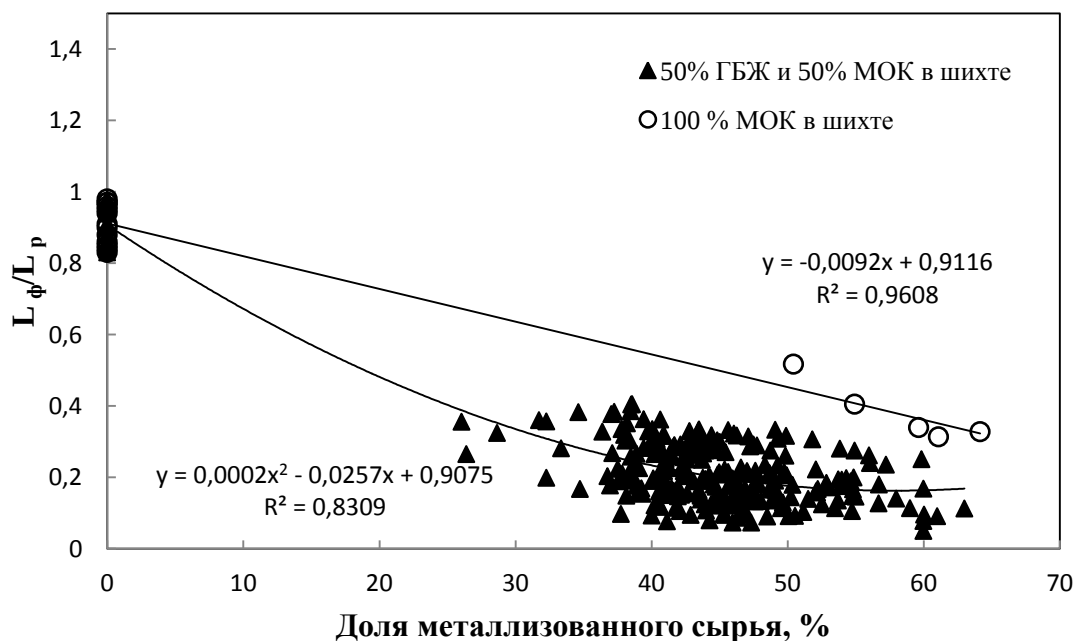


Рисунок 3.12 – Зависимость относительной эффективности процесса дефосфорации L_{ϕ}/L_p от доли металлизированного сырья в шихте (МОК и ГБЖ)

Процесс значительного недостижения равновесия зафиксирован, однако, его причины остаются неясными. Для того, чтобы понять эти причины, необходим более глубокий анализ процесса.

В рамках, изложенных выше проблем становится ясно, что одним из главных факторов управления процессом дефосфорации является контроль коэффициента распределения между металлом и шлаком. Поэтому целесообразно оценить зависимость фактического L_f и равновесного L_p коэффициентов распределения от содержания оксидов железа в шлаке, основности шлака, содержания в нем оксидов магния и температуры. Эти параметры выбраны в связи с тем, что именно эти факторы обычно оказывают наибольшее влияние на процесс дефосфорации [65]. Кроме того, могут влиять масса непрерывно загружаемого металл-изованного сырья и скорость его загрузки в ДСП.

На рисунке 3.13 представлены данные, отражающие зависимость фактического L_f и равновесного L_p коэффициентов распределения фосфора от содержания оксидов железа в шлаке перед выпуском полупродукта из печи. В данном случае ограничений по основности не устанавливали, и сюда попали плавки с основностью шлаков $B = \text{CaO/SiO}_2$ от 1,8 до 3,7 и температурой от 1620 до 1675°C.

Из рисунков 3.13,а и 3.13,б видно, что оптимальное содержание FeO в шлаке должно составлять 30%. Именно при этой концентрации FeO наблюдается максимальное значение коэффициента распределения фосфора между металлом и шлаком. Это относится к фактически наблюдаемым и равновесным данным. Сравнение рисунков 3.13,а и 3.13,б показывает, что фактические значения коэффициента распределения фосфора L_f сильно отличаются от равновесных значений L_p .

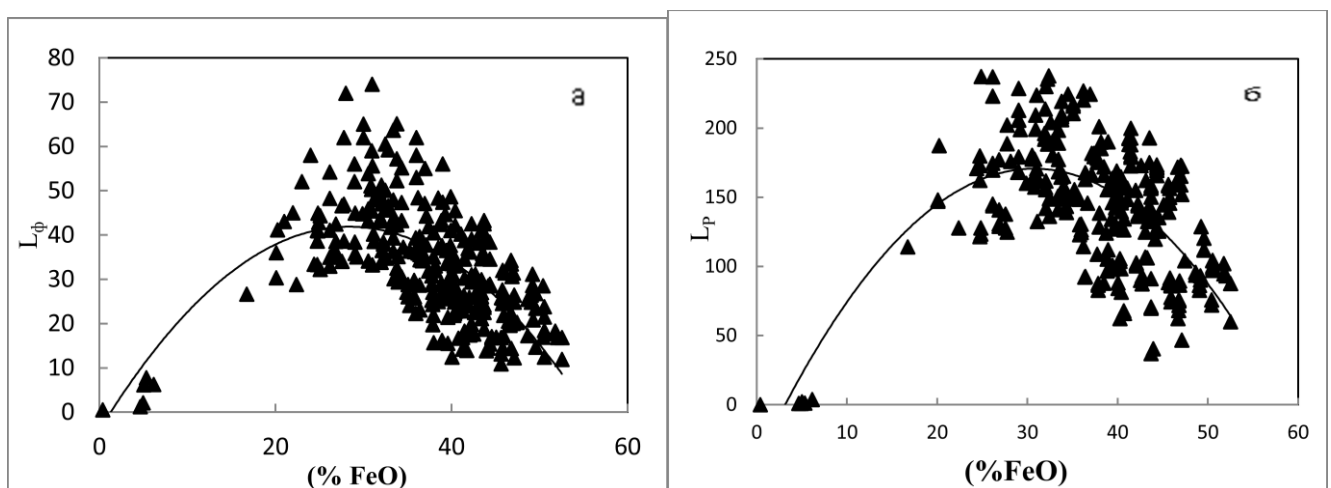


Рисунок 3.13 – Фактический (а) и равновесный (б) коэффициенты распределения фосфора между металлом и шлаком в зависимости от содержания оксида железа в шлаке

Из рисунка 3.14 видно, что при повышенной концентрации оксидов железа в шлаке (40...45%) основность слабо влияет на величину фактического коэффициента распределения фосфора, то есть присаживаемая в этом случае известь расходуется неэффективно. В то же время при умеренном содержании FeO в шлаке (25...30 %) наблюдается значительное влияние основности на величину $L_{\text{ф}}$, которая достигает максимальных значений $L_{\text{ф}} = 50...75$ при основности $B = \text{CaO}/\text{SiO}_2 \approx 2,5...3,0$.

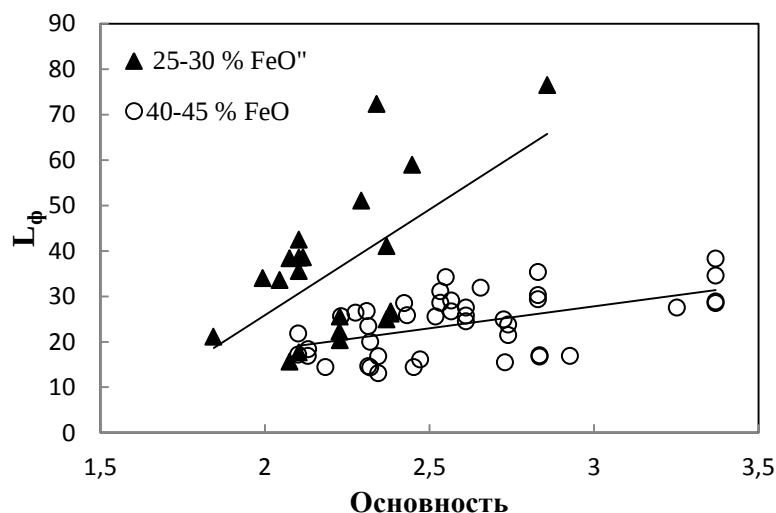


Рисунок 3.14 – Фактический коэффициент распределения фосфора в зависимости от основности шлака при различном содержании FeO в шлаке

На рисунке 3.15 представлена зависимость фактического коэффициента распределения фосфора $L_{\text{ф}}$ от содержания оксида магния в шлаке. Видно, что с ростом концентрации MgO в шлаке значительно снижается величина $L_{\text{ф}}$: при 4 % MgO $L_{\text{ф}} = 40...60$, а при 10 % $L_{\text{ф}} = 10...20$. Ясно, что для более полной дефосфорации при плавке металлизированного сырья целесообразно иметь минимальное содержание MgO в шлаке-порядка 4%. В то же время необходимо заботиться о стойкости футеровки ДСП, которая обычно падает при снижении содержания MgO в шлаке.

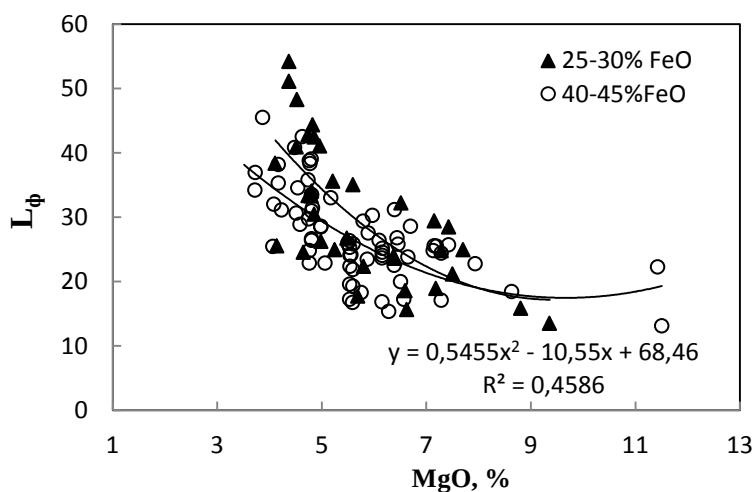


Рисунок 3.15 – Фактический коэффициент распределения фосфора в зависимости от содержания оксида магния в шлаке при различном содержании FeO в шлаке

На рисунке 3.16 дано сравнение экспериментально полученных коэффициентов распределения фосфора $L_{\text{ф}}$ с расчетными $L_{\text{р}}$, которые определены по формуле (3.12) для каждой плавки и отображены на рисунке отдельно соответствующими точками. Из рисунка 3.16 видно, что качественно оба графика ($L_{\text{ф}}$ и $L_{\text{р}}$) аналогичны. При этом $L_{\text{ф}}$ примерно в 3...4 раза меньше, чем равновесная величина. Причину этого отличия необходимо исследовать более подробно.

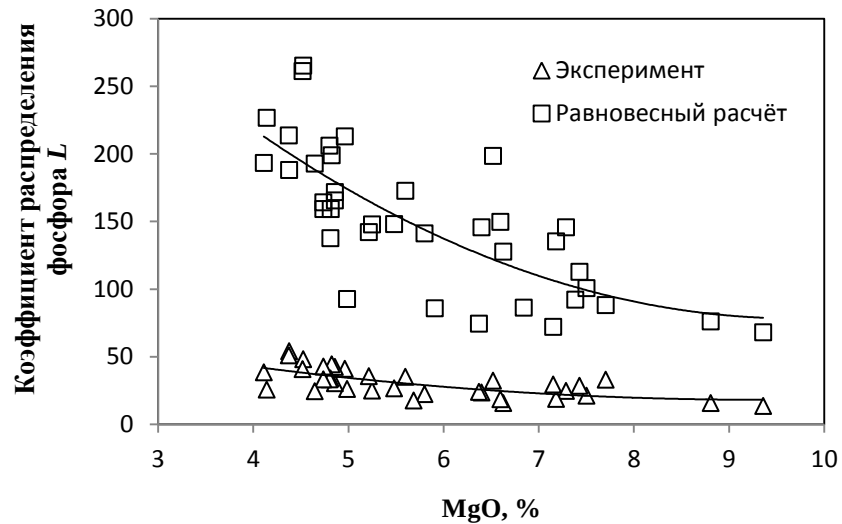


Рисунок 3.16 – Зависимость фактического и равновесного коэффициентов распределения фосфора между металлом и шлаком от содержания MgO в шлаке при 25...30 % (FeO)

На рисунке 3.17 представлена зависимость концентрации MgO в шлаке от температуры и содержания FeO . Видно, что связи ($\text{\% MgO}$) с температурой и ($\text{\% FeO}$) нет.

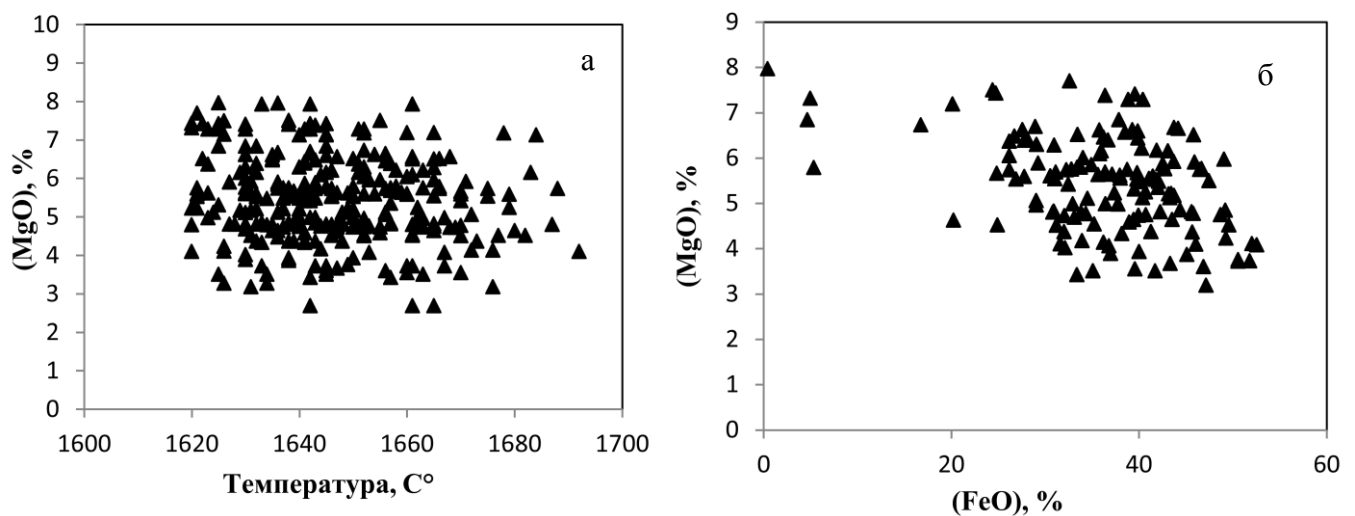


Рисунок 3.17 – Зависимость концентрации MgO в шлаке от температуры (а) и содержания оксидов железа (б)

Из рисунка 3.18 видно, что фактический коэффициент распределения фосфора $L_{\text{ф}}$ сильно зависит от температуры. При 1625 °С $L_{\text{ф}} = 60...75$, с повышением температуры до 1660 °С величина $L_{\text{ф}}$ снижается до 10...20 и далее уже мало изменяется с ростом температуры. То есть для обеспечения максимальной дефосфорации необходимо иметь минимально возможную температуру, при которой обеспечивается, тем не менее, достаточная скорость плавления металлизированного сырья и минимум затрат, связанных с дальнейшей внепечной обработкой полупродукта. В данном случае можно рекомендовать иметь температуру перед выпуском в интервале 1625...1635 °С.

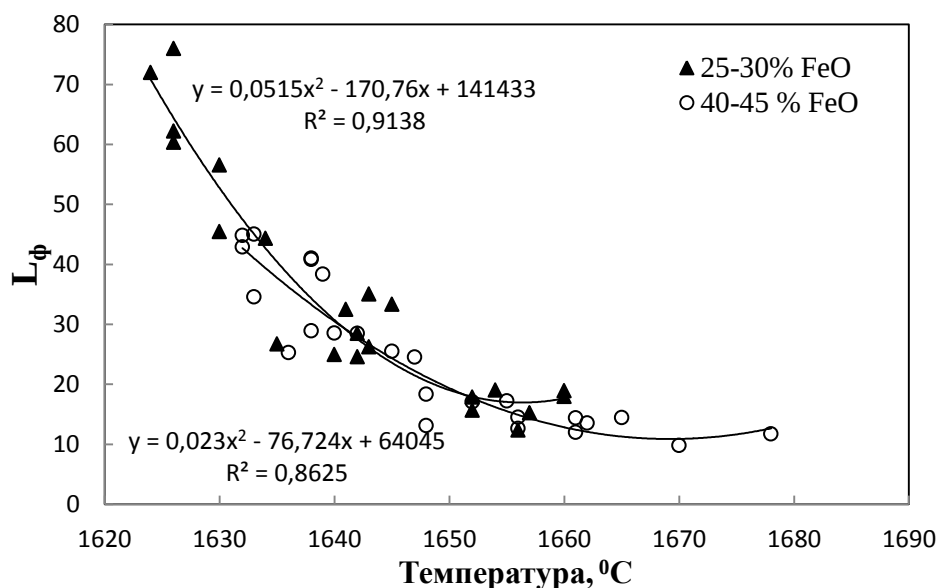


Рисунок 3.18 – Фактический коэффициент распределения фосфора в зависимости от температуры при различном содержании FeO в шлаке

Как было указано выше, анализу подвергались все плавки (183). При этом на процесс дефосфорации одновременно влияют и окисленность, и основность шлака, и температура. Проведенный термодинамический анализ учитывал взаимосвязь этих факторов. Как видно из приведенных рисунков фактические данные достаточно четко коррелируют с результатами термодинамических расчетов. Поэтому выработанные рекомендации являются обоснованными и могут быть использованы для совершенствования технологии плавки металлизированных окатышей и ГБЖ и получения заданных концентраций фосфора.

В литературном обзоре изложена гипотеза о положительном влиянии непрерывной загрузки металлизированного сырья на полноту процесса дефосфорации [44], суть которой заключается в том, что оксиды фосфора, содержащиеся в МОК и ГБЖ, сразу переходят в шлак и, не успев перейти в металл, удаляются со шлаком из печи.

На рисунке 3.19 представлена зависимость коэффициента распределения фосфора $L_{\text{ф}}$ от массы металлизированного сырья, загружаемого в печь непрерывно. Из рисунков 3.19 и 4.6 видно, что гипотеза о положительном влиянии непрерывной загрузки металлизированного сырья на полноту процесса дефосфорации не подтверждается. Напротив, с повышением массы непрерывно загруженных окатышей и ГБЖ с 10 до 100 т коэффициент распределения $L_{\text{ф}}$ снижается с 37 до 20, то есть почти в два раза, а концентрация фосфора в полупродукте повышается с 0,004 до 0,015 %.

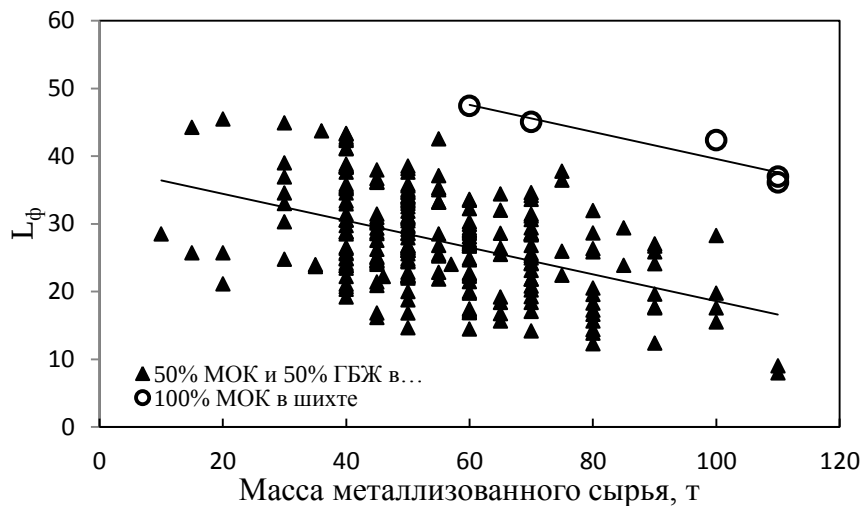


Рисунок 3.19– Фактический коэффициент распределения фосфора в зависимости от массы непрерывно загружаемого металлизированного сырья

Из рисунка 3.20 видно, что повышение скорости загрузки металлизированного сырья в печь также приводит не к повышению, а к снижению величина $L_{\text{ф}}$. При повышении скорости загрузки с 1 до 6-ти тонн в минуту $L_{\text{ф}}$ снижается с 35 до 15.

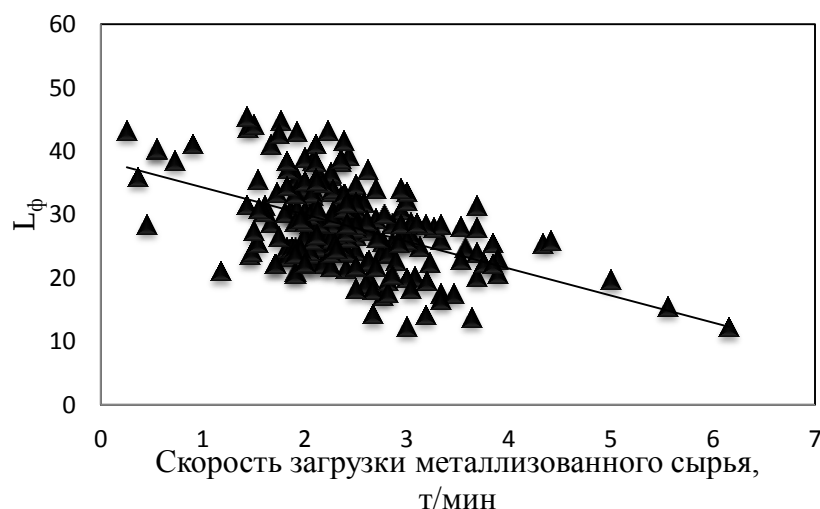


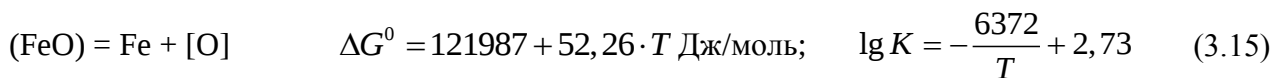
Рисунок 3.20 – Фактический коэффициент распределения фосфора в зависимости от скорости непрерывно загружаемого металлизированного сырья

3.3 Механизм удаления фосфора при плавке окатышей и ГБЖ

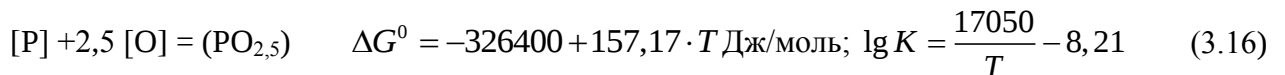
Из предыдущего анализа ясно, что обычно применяемое для описания процесса дефосфорации при плавке металлизированного сырья уравнение реакции (3.8), плохо описывает удаление фосфора, так как процесс дефосфорации далек от равновесия. Этот факт был уже отмечен в работе [12]. После установления этого факта исследователи обычно начинают изучать кинетику процесса с тем, чтобы выработать те или иные рекомендации для интенсификации дефосфорации в промышленных условиях. В то же время особенностям механизма протекания реакции при плавке губчатого железа в литературе внимания не уделяется [12, 66]. Однако вполне возможно, что в случае плавления металлизированного сырья механизм дефосфорации является более сложным, многостадийным, нежели при плавке лома в ДСП.

Содержательный анализ возможных стадий процесса дефосфорации позволяет предположить следующую картину.

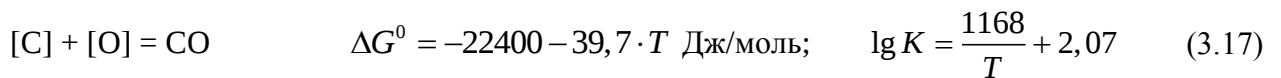
1. Оксиды железа FeO , содержащиеся в шлаке, диссоциируют, и кислород поступает в металл, находящийся под шлаком [55].



2. На второй стадии кислород, содержащийся в металле, взаимодействует с фосфором с образованием оксидов фосфора (P_2O_5) в шлаке.



3. Параллельно с образованием оксидов фосфора идет выделение CO , и кислород металла в подшлаковом слое расходуется и на эту реакцию.



В связи с тем, что эти реакции протекают одновременно, и условия их протекания при плавке лома и металлизированного сырья различны, может возникнуть достаточно сложная ситуация, при которой приведенные реакции в различной степени не достигают равновесия. Если учесть, что размеры окатышей и ГБЖ разные, что они отличаются степенью восстановления остаточных оксидов железа при переходе границы «металл – шлак», то эта неравномерность еще более возрастет.

Полнота реакции окисления фосфора $[\text{P}] + 2,5 [\text{O}] = (\text{PO}_{2,5})$ при данном содержании фосфора определяется фактической концентрацией кислорода в металле. Чем меньше концентрация кислорода, тем менее полно протекает данная реакция. Уровень содержания кислорода в ванне зависит от полноты протекания питающей реакции $(\text{FeO}) = \text{Fe} + [\text{O}]$ и

реакции окисления углерода. Для оценки соотношения этих процессов на рисунке 3.21 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 %, то есть в среднем была равна примерно 50 %. 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, 0,051 %) фактическое содержание 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.

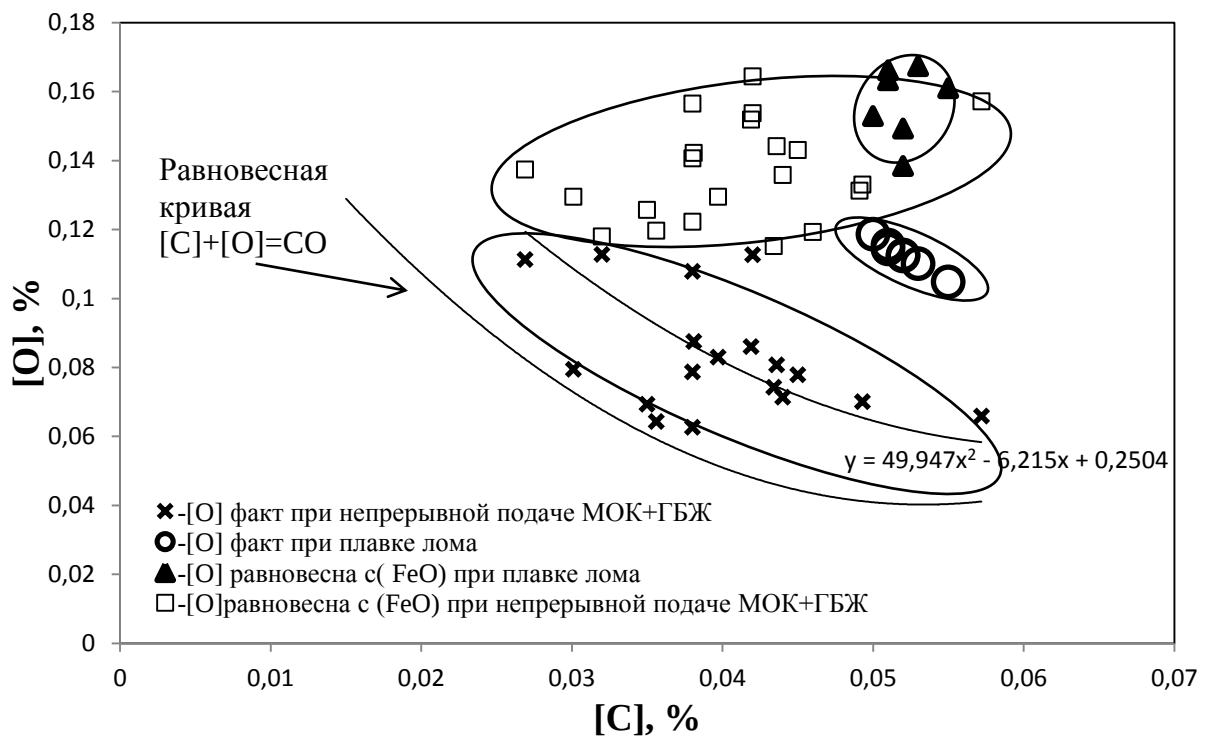


Рисунок 3.21 – Зависимость фактических и равновесных концентраций кислорода от концентрации углерода при плавке металлизированного сырья и лома в ДСП в интервале температур 1626...1660 °C

Запишем реакцию дефосфорации металла $[P] + 2,5 [O] = (PO_{2,5})$. Выражение для константы равновесия этой реакции имеет вид:

$$K = \frac{x_{PO_{2,5}} \cdot \gamma_{PO_{2,5}}}{[P] \cdot f_P \cdot [O]^{2,5} \cdot f_O^{2,5}} \quad (3.18)$$

Выразим $x_{PO_{2,5}}$ через концентрацию фосфора в шлаке, атомную массу фосфора 31 и сумму молей оксидов (Σn) в 100 г шлака: $x_{PO_{2,5}} = \frac{(P)}{31 \cdot \Sigma n}$ Тогда коэффициент распределения фосфора между металлом и шлаком L будет равен $L = \frac{(P)}{[P]} = K \cdot 31 \cdot \Sigma n \cdot f_P \cdot [O]^{2,5} \cdot f_O^{2,5} / \gamma_{PO_{2,5}}$.

Примем, что величины $K, \Sigma n, f_P, f_O, \gamma_{PO_{2,5}}$ не изменяются при переходе от плавки лома к плавке металлизированного сырья. Тогда отношение коэффициентов распределения при плавке губчатого железа $L_{ГУЖ}$ и лома $L_{лом}$ будет равно $\frac{L_{ГУЖ}}{L_{лом}} = \frac{[O]_{ГУЖ}^{2,5}}{[O]_{лом}^{2,5}} = \left(\frac{0,065}{0,11} \right)^{2,5} = 0,27$.

Полученное расчетное соотношение $\frac{L_{МОК}}{L_{лом}} = 0,27$ отвечает фактическим экспериментальным данным, представленным на рисунке 3.12.

Для непрерывной загрузки смеси металлизированных окатышей и ГБЖ получено уравнение зависимости L_ϕ от доли губчатого железа в шихте (50 % МОК + 50 % ГБЖ):

$$L_\phi = 0,0126 \cdot c^2 - 2,2 \cdot c + 102,64 \quad (3.19)$$

где c – доля губчатого железа (50 % МОК + 50 % ГБЖ) при загрузке корзинами и непрерывной загрузке, %.

При доле металлизированного сырья 50 % в шихте $L_\phi = 24$; расчетное равновесное значение $L_{ГУЖ}$, полученное из соотношения $\frac{L_{ГУЖ}}{L_{лом}} = 0,27$, при $L_{лом} = 102,6$ равно $L_{ГУЖ} = 27,7$.

Видно, что фактический коэффициент распределения фосфора между металлом и шлаком L_ϕ достаточно близок к равновесному значению $L_{ГУЖ}$ при условии, что процесс дефосфорации описывается реакцией $[P] + 2,5 [O] = (PO_{2,5})$ при одновременном использовании фактических концентраций кислорода в металле (то есть при неравновесности по кислороду между шлаком и металлом).

Отметим, что проведение расчетов по уравнению реакции дефосфорации (3.16) является достаточно сложным, потому что каждый раз неизвестна фактическая концентрация кислорода в металле. В принципе, такие оценочные расчеты можно выполнять, приняв, что степень достижения равновесия по кислороду между металлом и шлаком α_O является некоторой постоянной величиной. Величина α_O определяется по формуле:

$$\alpha_O = \frac{[O]_\phi}{[O]_{равн,(FeO)}} \quad (3.20)$$

где $[O]_ф$ - фактическая концентрация кислорода в металле;

$[O]_{равн,(FeO)}$ - концентрация кислорода в металле, равновесная с содержанием FeO в шлаке.

Величина $[O]_{равн,(FeO)}$ определяется из равновесия реакции (3.15).

Величина α_O в зависимости от концентрации в шлаке FeO представлена на рисунке 3.22. Из рисунка видно, что в первом приближении величина α_O может быть принята независимой от концентрации FeO в шлаке и равной $\approx 0,6$.

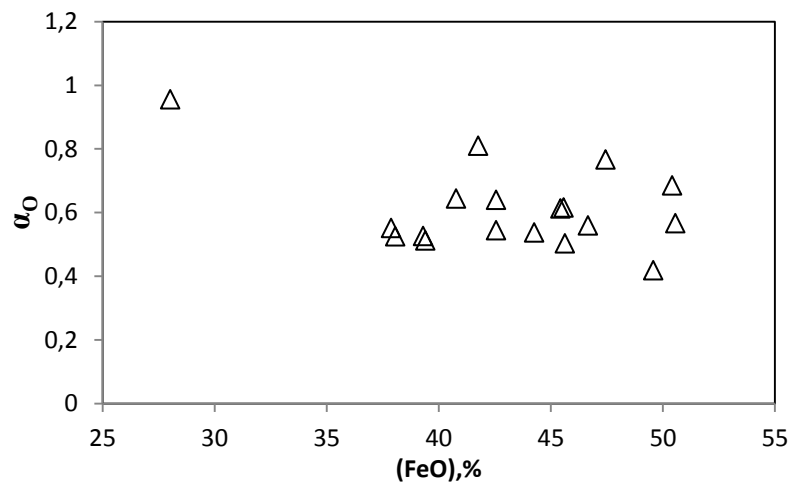


Рисунок 3.22 – Зависимость степени достижения равновесия по кислороду между металлом и шлаком от концентрации оксида железа в шлаке при плавке металлизированного сырья (50 % МОК + 50 % ГБЖ)

Как следует из данных, представленных на рисунке 3.21, при плавке лома величина α_O составляет 0,6...0,9; в среднем равна 0,75, что заметно выше, нежели в случае плавки металлизированного сырья (0,6). Именно поэтому полнота дефосфорации по реакции ($P+O=PO_{2.5}$) при плавке лома будет выше, чем при плавке губчатого железа.

Удаленность от равновесия реакции обезуглероживания (3.17) (рисунок 3.23) α_C оценивали по выражению:

$$\alpha_C = \frac{[O]_{равн,[C]}}{[O]_ф}, \quad (3.21)$$

где $[O]_{равн,[C]}$ - концентрация кислорода, равновесная с углеродом – реакция (3.17)

Зависимость α_C от концентрации углерода в металле представлена на рисунке 3.23

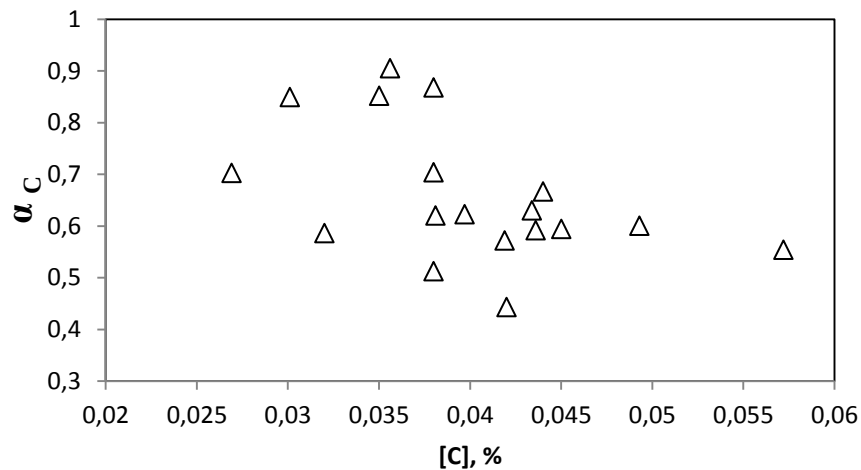


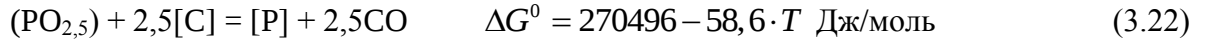
Рисунок 3.23 – Зависимость степени достижения равновесия реакции обезуглероживания (3.17) от концентрации углерода в металле при плавке металлизированного сырья (50 % МОК + 50 % ГБЖ)

Из рисунка 3.23 видно, что разброс значений α_C достаточно велик (от 0,45 до 0,90). С понижением концентрации углерода наблюдается тенденция к росту α_C и приближения ее к единице, то есть реакция обезуглероживания приближается к равновесию. При этом скорость обезуглероживания должна уменьшаться и, соответственно, должна снижаться интенсивность перемешивания металлической ванны.

То обстоятельство, что α_C в ходе плавки окатышей составляет величину порядка 0,5 - 0,6, показывает, что равновесие в системе «металл – шлак» отсутствует. Это означает, что углерод через растворенный кислород взаимодействует с компонентами шлаковой фазы, в частности, с FeO и, возможно, с оксидом фосфора P_2O_5 . Взаимодействие углерода с оксидом фосфора можно рассматривать как реакцию рефосфорации.

Независимость α_O от FeO и относительное ее постоянство можно объяснить стационарностью процесса обезуглероживания на границе «металл – шлак». Действительно, как упоминалось выше, эта граница может рассматриваться как некоторый реактор, в который одновременно, параллельно поступают практически постоянные потоки углерода от металлизированного сырья и кислорода, поступающего при продувке через фурмы. Такая схема взаимодействия должна привести к тому, что концентрация углерода в ванне в ходе непрерывной присадки губчатого железа будет постоянной и начнет снижаться в период рафинирования, когда прекращается подача железа прямого восстановления.

Процесс удаления фосфора, таким образом, можно представить состоящим из двух процессов: дефосфорации и рефосфорации. В тех зонах, где в данный момент не плавится окатыш (ГБЖ) или плавление его закончено, идет удаление фосфора по реакции (3.8). А в зонах, где происходит довосстановление окатыша и его плавление, может происходить рефосфорация за счет остаточного углерода и углерода, содержащегося в ванне по реакции (3.22)



Зависимость константы равновесия реакции рефосфорации K_{ref} (3.22) от температуры можно получить методом комбинирования реакций (3.16) и (3.17). Тогда логарифм K_{ref} равен

$$\ln K_{ref} = -\frac{32535}{T} + 30,82 \quad (3.23)$$

Запишем выражение для K_{ref} :

$$K_{ref} = \frac{[\text{P}] \cdot f_P \cdot P_{\text{CO}}^{2,5}}{[\text{C}]^{2,5} \cdot f_C^{2,5} \cdot x_{\text{PO}_{2,5}} \cdot \gamma_{\text{PO}_{2,5}}} \quad (3.24)$$

Подставив в данное выражение величину $x_{\text{PO}_{2,5}} = \frac{(P)}{31 \cdot \Sigma n}$, после преобразований получим формулу для равновесного коэффициента распределения фосфора между металлом и шлаком в соответствии с реакцией рефосфорации:

$$L_{ref} = \frac{(P)}{[\text{P}]} = \frac{31 \cdot f_P \cdot \Sigma n}{K_{ref} \cdot [\text{C}]^{2,5} \cdot f_C^{2,5} \cdot \gamma_{\text{PO}_{2,5}}} \quad (3.25)$$

Дополнив полученное выражение для L_{ref} уравнением баланса массы по фосфору в системе «металл – шлак», получим следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} m_{Me}[\text{P}]_n + m_{шл}(P)_n = m_{Me}[\text{P}]_k + m_{шл}(P)_k; \\ L_{ref} = \frac{(P)}{[\text{P}]} \end{cases}$$

Решив данную систему уравнений, получим выражение для расчета концентрации фосфора в металле, равновесного со шлаком, при условии, что равновесие контролируется реакцией рефосфорации:

$$[\text{P}] = \frac{[\text{P}]_n + \lambda \cdot (P)_n}{1 + \lambda \cdot L_{ref}} \quad (3.26)$$

Отметим, что несмотря на то, что реакции дефосфорации и рефосфорации не достигают равновесия (α_O и α_C не равны единице), предыдущие формулы для фактического коэффициента распределения L отвечают равновесному распределению фосфора, то есть случаю, когда $\alpha_O = 1$, $\alpha_C = 1$. Получим уравнения, которые отвечают ситуации неполного равновесия.

Из предыдущего анализа ясно, что непосредственно акт дефосфорации может быть описан уравнением, которое будем называть базовым.



Константа равновесия для базовой реакции описывается уравнением:

$$K_{баз} = \frac{x_{PO_{2,5}} \cdot \gamma_{PO_{2,5}}}{[P] \cdot f_P \cdot [O]^{2,5} \cdot f_O^{2,5}}$$

С учетом $x_{PO_{2,5}} = \frac{(P)}{31 \cdot \Sigma n}$ выражение $K_{баз}$ примет вид:

$$K_{баз} = \frac{(P) \cdot \gamma_{PO_{2,5}}}{[P] \cdot 31 \cdot \Sigma n \cdot f_P \cdot [O]^{2,5} \cdot f_O^{2,5}},$$

Откуда равновесный коэффициент распределения фосфора между металлом и шлаком равен:

$$L_P = \frac{(P)}{[P]} = K_{баз} \cdot \frac{31 \cdot \Sigma n \cdot f_P \cdot [O]^{2,5} \cdot f_O^{2,5}}{\gamma_{PO_{2,5}}}.$$

Теперь выразим концентрацию кислорода в металле $[O]$ в соответствии с той или иной реакцией, которая контролирует его содержание. Если $[O]$ определяет реакция перехода кислорода из шлака в металл, то величину $[O]$ можно вычислить из реакции $FeO = Fe + [O]$. Соответствующая константа равновесия имеет вид:

$$K_{FeO} = \frac{[O]_{FeO} \cdot f_O}{x_{FeO,p} \cdot \gamma_{FeO}}, \quad (3.27)$$

Откуда

$$[O]_{FeO, равн} = \frac{K_{FeO} \cdot x_{FeO,p} \cdot \gamma_{FeO}}{f_O}, \quad (3.28)$$

Учтем, что фактическая концентрация кислорода в ванне $[O]_ф$ меньше $[O]_{FeO, равн}$ может

быть выражена через степень достижения равновесия α_O :

$$\alpha_O = \frac{[O]_{\phi}}{[O]_{равн,(FeO)}}, \quad (3.29)$$

Откуда

$$[O]_{\phi} = \alpha_O \cdot [O]_{равн, FeO} = \alpha_O \cdot \frac{K_{FeO} \cdot x_{FeO} \cdot \gamma_{FeO}}{f_O}. \quad (3.30)$$

Подставим выражение для $[O]_{\phi}$ в уравнение $L = \frac{(P)}{[P]}$, полученное для базовой реакции.

При индексации L учтем, что концентрация кислорода $[O]$ определяется через K_{FeO}

$$L_{FeO} = K_{баз} \cdot \frac{31 \cdot \Sigma n \cdot f_P \cdot f_O^{2,5}}{\gamma_{PO_{2,5}}} \cdot \left(\alpha_O \cdot \frac{K_{FeO} \cdot x_{FeO} \cdot \gamma_{FeO}}{f_O} \right)^{2,5} \quad (3.31)$$

или

$$L_{FeO, \phi} = \alpha_O^{2,5} \cdot K_{FeO}^{2,5} \cdot K_{баз} \cdot \frac{31 \cdot \Sigma n \cdot f_P \cdot x_{FeO}^{2,5} \cdot \gamma_{FeO}^{2,5}}{\gamma_{PO_{2,5}}} \quad (3.32)$$

Если $[O]_{\phi}$ определяется реакцией обезуглероживания $[C] + [O] = CO$. Константа равновесия для этой реакции имеет вид:

$$K_{CO} = \frac{P_{CO}}{[C] \cdot f_C \cdot [O] \cdot f_O} \quad (3.33)$$

При $P_{CO} = P_{атм} = 1$ атм равновесная концентрация кислорода равна:

$$[O]_{C, равн} = \frac{1}{K_{CO} \cdot [C] \cdot f_C \cdot f_O} \quad (3.34)$$

Фактическая концентрация кислорода в ванне может быть выражена через

равновесную $[O]_{C, равн}$ и степень достижения равновесия $\alpha_C = \frac{[O]_{равн, [C]}}{[O]_{\phi}}$:

$$[O]_{\phi} = \frac{[O]_{равн, [C]}}{\alpha_C} = \frac{1}{\alpha_C \cdot K_{CO} \cdot [C] \cdot f_C \cdot f_O} \quad (3.35)$$

Подставим полученное выражение для $[O]_{\phi}$ в уравнение для $L_{баз}$. Тогда

$$L_{C, \phi} = K_{баз} \cdot \frac{31 \cdot \Sigma n \cdot f_P \cdot f_O^{2,5}}{\gamma_{PO_{2,5}}} \cdot \left(\frac{1}{\alpha_C \cdot K_{CO} \cdot [C] \cdot f_C \cdot f_O} \right)^{2,5} \quad (3.36)$$

То есть

$$L_{C,\phi} = \frac{1}{\alpha_C^{2,5}} \cdot \frac{K_{\text{баз}}}{K_{CO}^{2,5}} \cdot \frac{31 \cdot \Sigma n \cdot f_P}{\gamma_{PO_{2,5}} \cdot [C]^{2,5} \cdot f_C^{2,5}} \quad (3.37)$$

На рисунке 3.24 представлена зависимость фактического коэффициента распределения фосфора между металлом и шлаком по окончании периода рафинирования перед выпуском металла из печи от обратной температуры. Представив эту зависимость в форме

$$\ln \frac{(P)}{[P]} = \frac{A}{T} + B = \frac{-\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + B = \left(\frac{-\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} \right) + B = 32013 \cdot \frac{1}{T} + 13,67, \text{ получим экспериментальное}$$

эффективное значение энтальпии $\Delta H_{\text{экспер}}^0 = -32013 \cdot 8,314 = -266156$ Дж/моль, описывающей переход фосфора из металла в шлак по схеме $[P] = (P)$. В принципе этот переход может быть описан с использованием реакции перехода кислорода из шлака в металл (3.15) либо реакции обезуглероживания (3.17), устанавливающей уровень концентрации кислорода в металле. Соответственно, в первом случае общая реакция будет иметь вид $[P] + 2,5(FeO) = (PO_{2,5}) + Fe$. Во втором случае $(PO_{2,5}) + 2,5[C] = [P] + 2,5CO$, которую можно интерпретировать как реакцию рефосфорации.

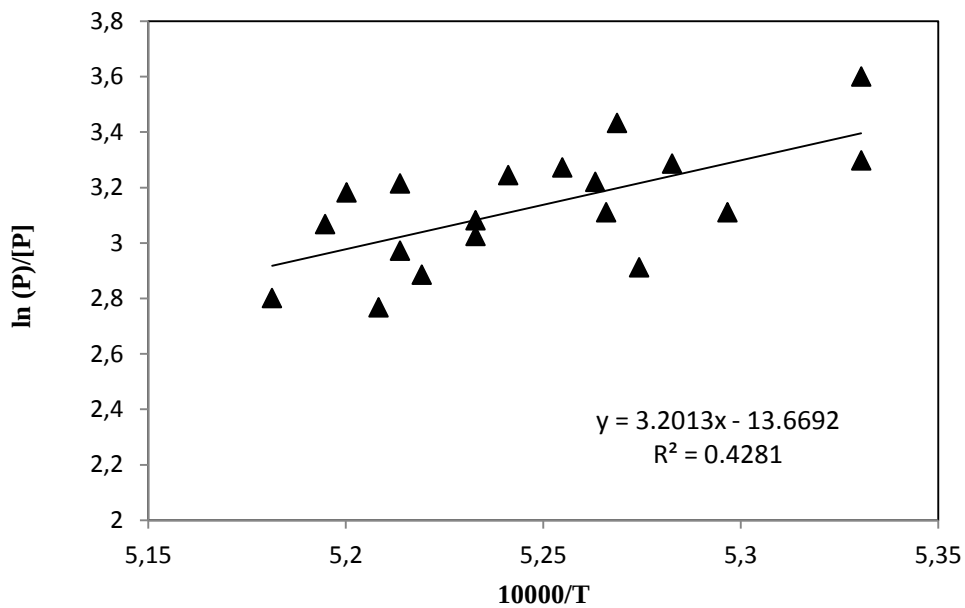


Рисунок 3.24 – Зависимость фактического коэффициента распределения фосфора между металлом и шлаком по окончании периода рафинирования перед выпуском металла из печи от обратной температуры

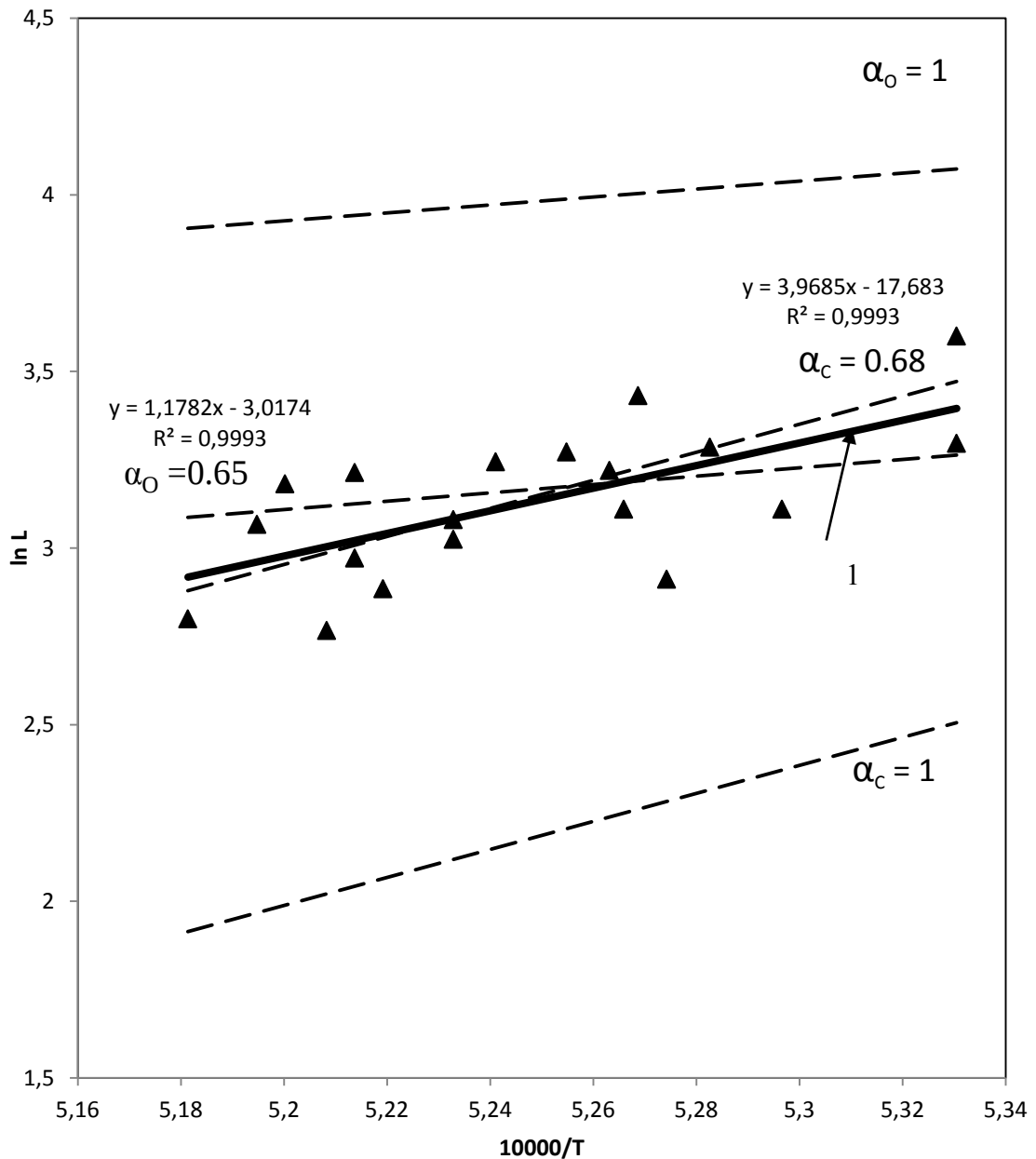


Рисунок 3.25 – Теоретическая зависимость коэффициента распределения L перед выпуском металла из печи от обратной температуры при различных значениях α_O и α_C . Точки на графике – экспериментальные данные. 1 – линия регрессии, построенная по экспериментальным данным.

На рисунке 3.25 представлен анализ, целью которого было определение реакции, контролирующей процесс дефосфорации в целом. Из рисунка 3.25 видно, что когда процесс характеризуется достаточной поставкой кислорода из шлака (прямая $\alpha_O = 1$), значения величины L получаются максимальными, значительно превышающими фактические (точки на графике). В том случае, когда концентрация кислорода определяется реакцией обезуглероживания величины L минимальны, они гораздо меньше фактических L . Из сравнения

экспериментальных данных и расчетных равновесных прямых следует, что реакцию $[P] + 2,5(FeO) = (PO_{2,5}) + Fe$ можно рассматривать как ведущую реакцию, обеспечивающую удаление фосфора, а реакцию $(PO_{2,5}) + 2,5[C] = [P] + 2,5CO$, как контролирующую процесс в целом, определяющую степень дефосфорации. Подтверждением этой схемы взаимодействий является то обстоятельство, что экспериментальная зависимость L от температуры определяется эффективной энтальпией $\Delta H_{экспер} = -266156$ Дж/моль (≈ 270 кДж/моль), а теоретическая зависимость L_{FeO} и L_C (формулы 3.32 и 3.37) от температуры отвечает следующим значениям энтальпии, соответственно $\Delta H_{L,FeO} = -98213$ Дж/моль (≈ -100 кДж) и $\Delta H_{L,C} = -330814$ Дж/моль (≈ 331 кДж).

Видно, что не только по уровню L , но и по ее температурной зависимости определяющей реакцией процесса дефосфорации металлической ванны при плавке металлизированного сырья является реакция $((PO_{2,5}) + 2,5[C] = [P] + 2,5CO)$, которую можно интерпретировать, как реакцию рефосфорации.

Указанные значения величин $\Delta H_{L,FeO}^0$ и $\Delta H_{L,C}^0$ получены в результате логарифмирования выражений для L_{FeO} и L_C (формулы 3.32, 3.37) и приведения к виду $\ln L = \frac{A}{T} + B$. Зная величину A , можно найти соответствующую энтальпию $\Delta H = -A \cdot R$. При этом коэффициенты активности f_P, f_C при температуре 1873 К рассчитаны с использованием параметров взаимодействия [55]; температурная экстраполяция осуществлена по теории регулярных растворов [55]. Величина коэффициента активности f_O рассчитана при $e_O^0 = 0$ в соответствии с рекомендациями [67]. Температурная зависимость коэффициентов активности $\gamma_{FeO}, \gamma_{PO_{2,5}}$ принято согласно теории регулярных ионных растворов В.А. Кожеурова [58].

Анализ температурной зависимости процесса дефосфорации предполагает необходимость знания влияния температуры на степень достижения равновесия α_O и α_C . Используя экспериментальные данные по содержанию кислорода в металле перед выпуском (Приложение А), полученные в настоящей работе, рассчитали α_O и α_C , отвечающие периоду рафинирования. Зависимость полученных величин от температуры показана на рисунках 3.26, 3.27.

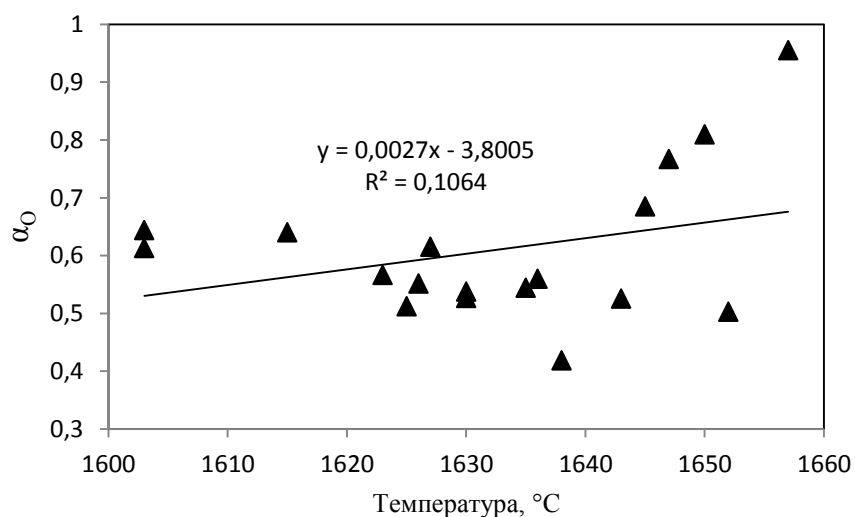


Рисунок 3.26 – Зависимость степени достижения равновесия реакции перехода кислорода из шлака в металл (3.15) от температуры в период рафинирования (перед выпуском плавки)

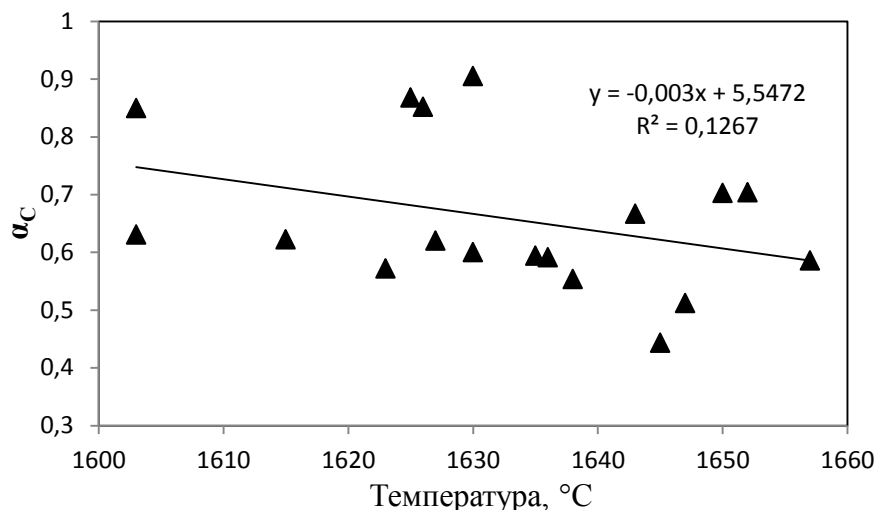


Рисунок 3.27 – Зависимость степени достижения равновесия реакции обезуглероживания (3.17) от температуры в период рафинирования (перед выпуском плавки)

Данные, представленные на рисунках 3.26 и 3.27, подтверждают, что в первом приближении α_0 и α_c можно считать независимыми от температуры. Средние значения их равны $\alpha_0 = 0,65$ и $\alpha_c = 0,68$. При анализе данных было обращено внимание на выпадающие точки сильно отличающиеся от линии регрессии: для α_0 это плавки №17 и №19 и для α_c – плавки №11, 14, 15, 16 (приложение А). При этом обстоятельств, позволяющих исключить эти плавки из рассмотрения, не обнаружено.

В связи с тем, что большое влияние на процесс удаления фосфора оказывает реакция обезуглероживания и концентрация углерода, целесообразно проанализировать поведение

углерода в каждом отдельном металлизированном окатыше при его нагреве от практически комнатной температуры до температуры металлической ванны. Состав окатышей с учетом оксидной фазы был пересчитан с данных таблицы 2.3. Как видно из состава основными взаимодействующими в процессе нагрева компонентами будут оксиды железа и углерод. По данным [44,68] в металлизированном сырье остаточные оксиды железа присутствуют в виде закиси железа FeO. В процессе хранения окатышей происходит вторичное окисление, FeO может перейти в форму Fe₃O₄ либо Fe₂O₃. Расчеты по программе HSC стандартной энергии Гиббса образования FeO, Fe₂O₃ и Fe₃O₄ для 100° С дают следующие значения, соответственно, $\Delta G_{FeO}^0 = -480 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_{Fe_2O_3}^0 = -480 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_{Fe_3O_4}^0 = -493 \text{ кДж/моль}$. Приведенные значения относятся к 1 молю O₂.

Завод EZZ Flat Steel не имеет собственного производства металлизированных окатышей, и сырье поступает на завод по морю из различных точек мира (Бразилия, Ливия, г. Александрия-Египет). В связи с этим с момента изготовления окатышей до их непосредственного использования проходит достаточно долгое время, около двух – трех месяцев. Учитывая данную особенность, можно допустить, что окатыши прибывают на завод, претерпев процесс вторичного окисления, то есть оксиды железа, входящие в их состав, скорее всего, переходят в форму Fe₃O₄, так как именно этот оксид имеет наибольшую термодинамическую устойчивость по сравнению с другими оксидами железа.

Для расчетов взаимодействия остаточного оксида железа с углеродом 1.67%, содержащимся в окатышах, в интервале температур от 100 до 1700° С использовали программу ГИББС [63]. Согласно сделанным допущениям состав оксида железа отвечает форме Fe₃O₄. При вводе исходных данных в программу считали, что Fe₃O₄ эквивалентен смеси 30 % FeO и 70 % Fe₂O₃. Зависимости концентраций углерода, фосфора, (% FeO), (% CaO), (% SiO₂) и (% P₂O₅) от температуры в отдельном окатыше, для которого принято, что он не взаимодействует ни с металлом, ни со шлаком, ни с газовой фазой, представлены на рисунках 3.28, 3.29, 3.30 и 3.31.

Из рисунков видно, что, начиная с 800° С, получают развитие процессы карботермического восстановления оксидов железа и фосфора. Эти процессы сопровождаются снижением концентрации углерода, FeO и P₂O₅ и, соответственно, повышением содержания фосфора в металлической части окатыша (брикета). То есть, если процессы карботермического восстановления успевают пройти полностью до равновесия, металлический окатыш попадает в жидкий металл практически полностью экстрагировав фосфор первородного сырья. Это означает, что дефосфорация металла при плавке губчатого железа происходит не из-за прямого перехода P₂O₅ окатышей в шлак и удаления с шлаком [44, 69], а в результате взаимодействия высокоосновного шлака со всей металлической ванной ДСП.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что довыстановленный в результате нагрева окатыш (1600 – 1700 °С) содержит 0,2 % углерода. То есть попадание таких окатышей на границу металл – шлак должно приводить к раскислению металла в подшлаковом слое, снижению эффективности дефосфорации и повышению конечной концентрации фосфора в металле. Такое понимание механизма дефосфорации лежит в рамках вышеизложенных представлений об этом процессе и хорошо коррелирует с графиком зависимости концентрации фосфора в полупродукте от содержания углерода, на рисунке 3.34. Если допустить, что оксиды железа в окатыше представлены только оксидом FeO , то концентрация углерода в расплавленном окатыше будет составлять 0,45 %; если оксиды отвечают формуле Fe_2O_3 , то концентрация углерода равна 0,07 %. Ясно, что в зависимости от продолжительности и условий хранения окатышей степень и полнота вторичного окисления может быть различной. Возможно, именно этим обстоятельством объясняется большой разброс экспериментальных данных по содержанию углерода и соответственно фосфора в полупродукте.

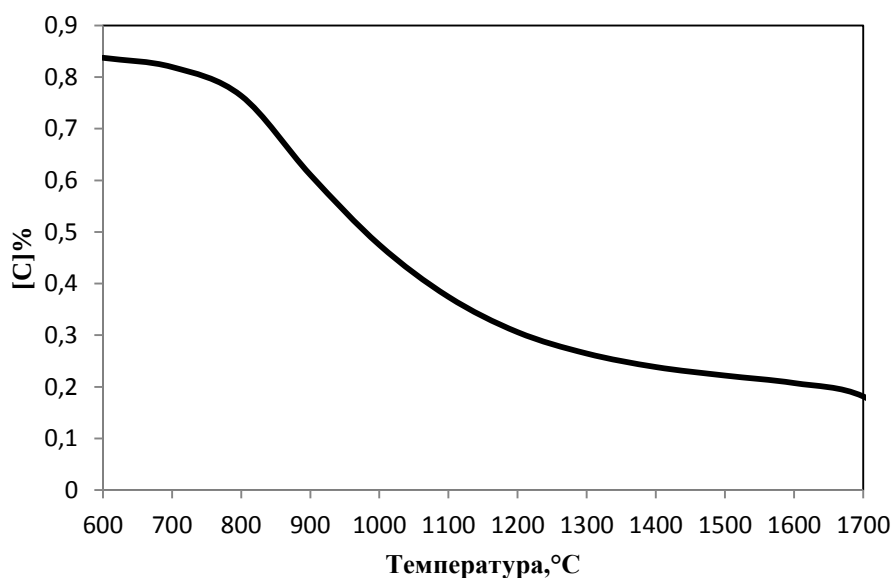


Рисунок 3.28 – Расчётная зависимость концентрации углерода в окатыше (брикете) от температуры

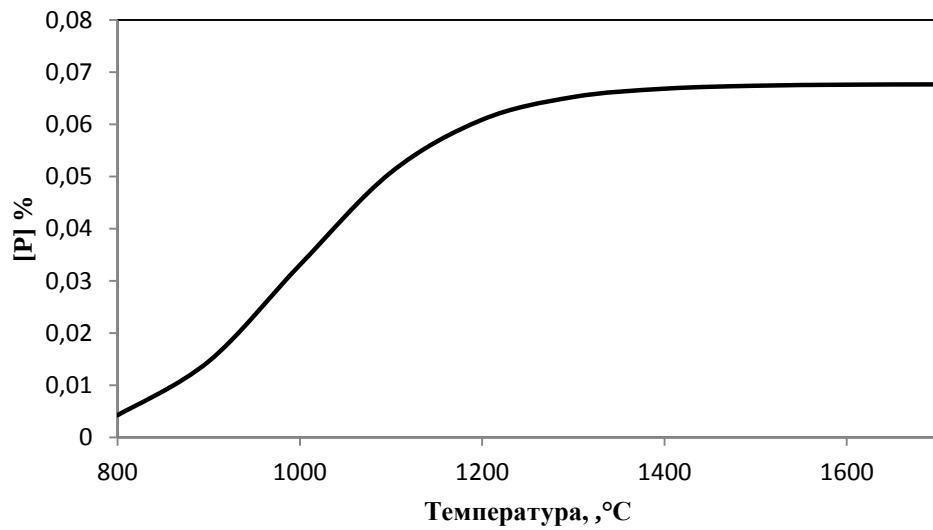


Рисунок 3.29– Расчётная зависимость концентрации фосфора в металлической части окатыша (брикета) от температуры

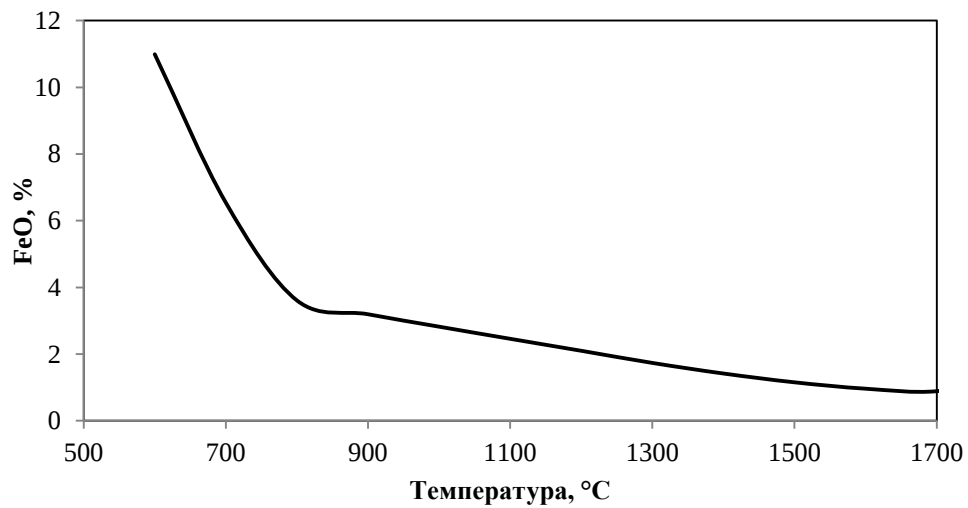


Рисунок 3.30– Расчётная зависимость концентрации монооксида железа в окатыше (брикете) от температуры

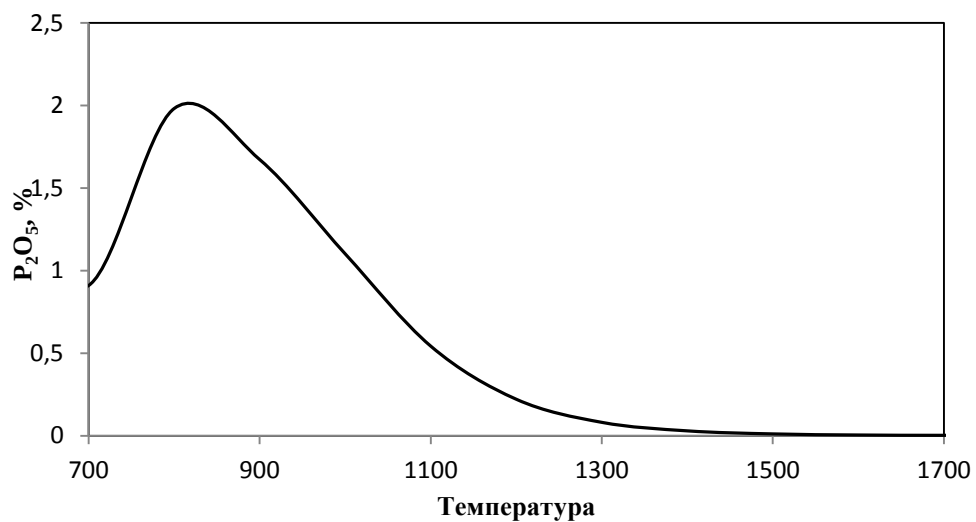


Рисунок 3.31– Расчётная зависимость концентрации P₂O₅ в окатыше (брикете) от температуры

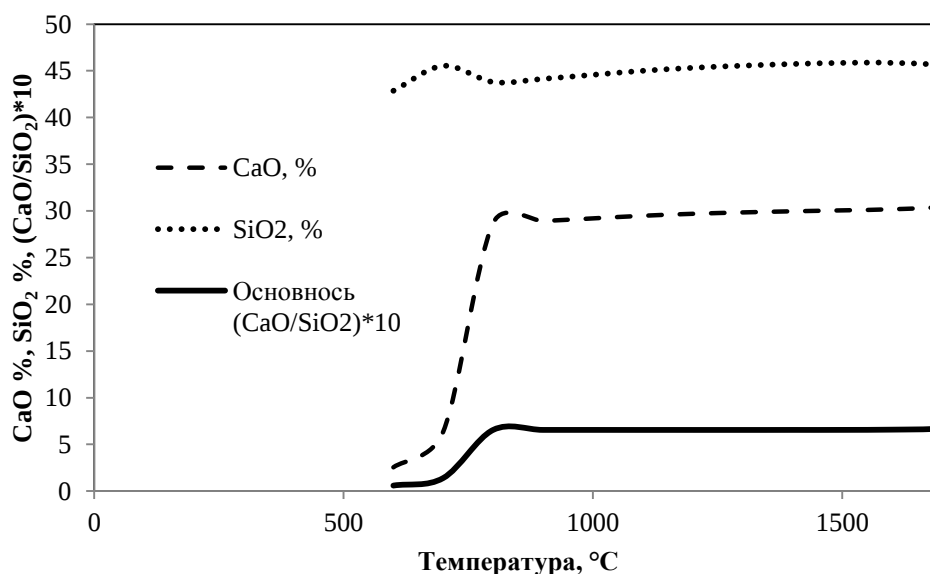


Рисунок 3.32 – Расчётная зависимость концентраций CaO, SiO₂ и основности (CaO/SiO₂) в окатыше от температуры

На рисунке 3.32 представлены расчетные зависимости содержания CaO, SiO₂ в шлаке, образующемся при нагреве и плавлении отдельного окатыша, и основности от температуры. Из графика видно, что образующийся шлак является кислым; основность его примерно равна 0,7. Такой шлак не может обеспечить дефосфорацию металлической части окатыша [44, 54, 63].

Из изложенного выше ясно, что в процессе дефосфорации металла при плавке металлизированного сырья реакция обезуглероживания играет важную роль. Она вместе с реакцией дефосфорации зависит от концентрации кислорода в ванне печи, который в свою очередь зависит от активности FeO в шлаке. В связи с этим целесообразно рассмотреть движущие силы соответствующих реакций, протекающих в системе «металл – шлак – газовая фаза». Использовать при этом концентрации кислорода в металле затруднительно, так как в данном случае измерение текущей концентрации кислорода не является обязательной операцией; поэтому удобней использовать содержание FeO в шлаке.

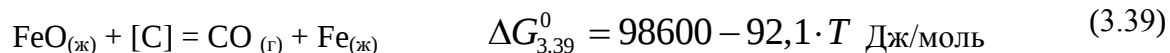
Оксид железа взаимодействует с фосфором, содержащимся в металле по реакции (3.8) $2,5\text{FeO} + [\text{P}] = \text{PO}_{2,5} + 2,5\text{Fe}$. При заданных фактических концентрациях реагирующих веществ изменение энергии Гиббса при протекании реакции до равновесия равно

$$\Delta G_{3.8} = \Delta G_{3.8}^0 + RT \ln K_{\text{факт}} = \Delta G_{3.8}^0 + RT \ln \left(\frac{x_{\text{PO}_{2,5}} \cdot \gamma_{\text{PO}_{2,5}} \cdot a_{\text{Fe}}}{[\text{P}] \cdot f_{\text{P}} \cdot x_{\text{FeO}}^{2,5} \cdot \gamma_{\text{FeO}}^{2,5}} \right) \quad (3.38)$$

Значение коэффициента активности f_{P} при температуре 1873 К определяли с использованием параметров взаимодействия [55, 63]. Температурную зависимость f_{P} рассчитывали по теории регулярных растворов. Коэффициент активности γ_{FeO} и $\gamma_{\text{PO}_{2,5}}$

вычисляли по теории регулярных ионных растворов В.А. Кожеурова [55, 63]. Значения $\Delta G_{3,8}$ рассчитаны с использованием экспериментальных данных о составе шлака, металла и температуре в период рафинирования перед выпуском полупродукта из печи для каждой отдельной плавки. Соответствующие расчетные точки представлены на рисунке 3.33.

Монооксид железа взаимодействует с углеродом, содержащимся в ванне, по реакции



При заданных фактических концентрациях и давлениях исходных компонентов и продуктов реакции движущая сила (изменение энергии Гиббса) может быть рассчитана по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{3,39} = \Delta G_{3,39}^0 + RT \ln K_{\text{факт}} = \Delta G_{3,39}^0 + RT \ln \left(\frac{P_{\text{CO}} \cdot a_{\text{Fe}}}{[\text{C}] \cdot f_{\text{C}} \cdot x_{\text{FeO}} \cdot \gamma_{\text{FeO}}} \right) \quad (3.40)$$

Температурную зависимость коэффициента активности f_{C} рассчитывали по теории регулярных растворов. Значение f_{C} при температуре 1873 К определяли с использованием параметров взаимодействия [55, 63]. Коэффициент активности γ_{FeO} вычисляли по теории регулярных ионных растворов В.А. Кожеурова [55, 63]. Значение P_{CO} приняли равным 1,03 атм в связи с тем, что была учтена толщина шлака, принятая равной 6 см. Величина $\Delta G_{3,39}$ рассчитана по составу шлака, металла и температуре в период рафинирования перед выпуском полупродукта из печи. Расчеты приведены для каждой из 21 плавок отдельно, результаты в виде расчетных точек представлены на рисунке 3.33.

Реакцию рефосфорации (3.22) запишем в той же форме $(\text{PO}_{2,5}) + 2,5[\text{C}] = 2,5\text{CO} + [\text{P}]$

Изменение энергии Гиббса при протекании реакции рефосфорации за счёт восстановления оксида фосфора шлака содержащимся в ванне углеродом до равновесия равно

$$\Delta G_{3,22} = \Delta G_{3,22}^0 + RT \ln K_{\text{факт}} = \Delta G_{3,22}^0 + RT \ln \left(\frac{[\text{P}] \cdot f_{\text{P}} \cdot p_{\text{CO}}^{2,5}}{x_{\text{PO}_{2,5}} \cdot \gamma_{\text{PO}_{2,5}} \cdot [\text{C}]^{2,5} \cdot f_{\text{C}}^{2,5}} \right) \quad (3.41)$$

Коэффициенты активности f_{P} и f_{C} при температуре 1873 К вычисляли по параметрам взаимодействия [55, 63]. Зависимость f_{P} и f_{C} от температуры определяли по теории регулярных растворов. Коэффициент активности $\gamma_{\text{PO}_{2,5}}$ вычисляли по теории регулярных ионных растворов В.А. Кожеурова [55, 63]. Значения $\Delta G_{3,22}$ рассчитаны так же, как и $\Delta G_{3,8}$, $\Delta G_{3,39}$ для каждой отдельной плавки. Соответствующие расчетные точки представлены на рисунке 3.33.

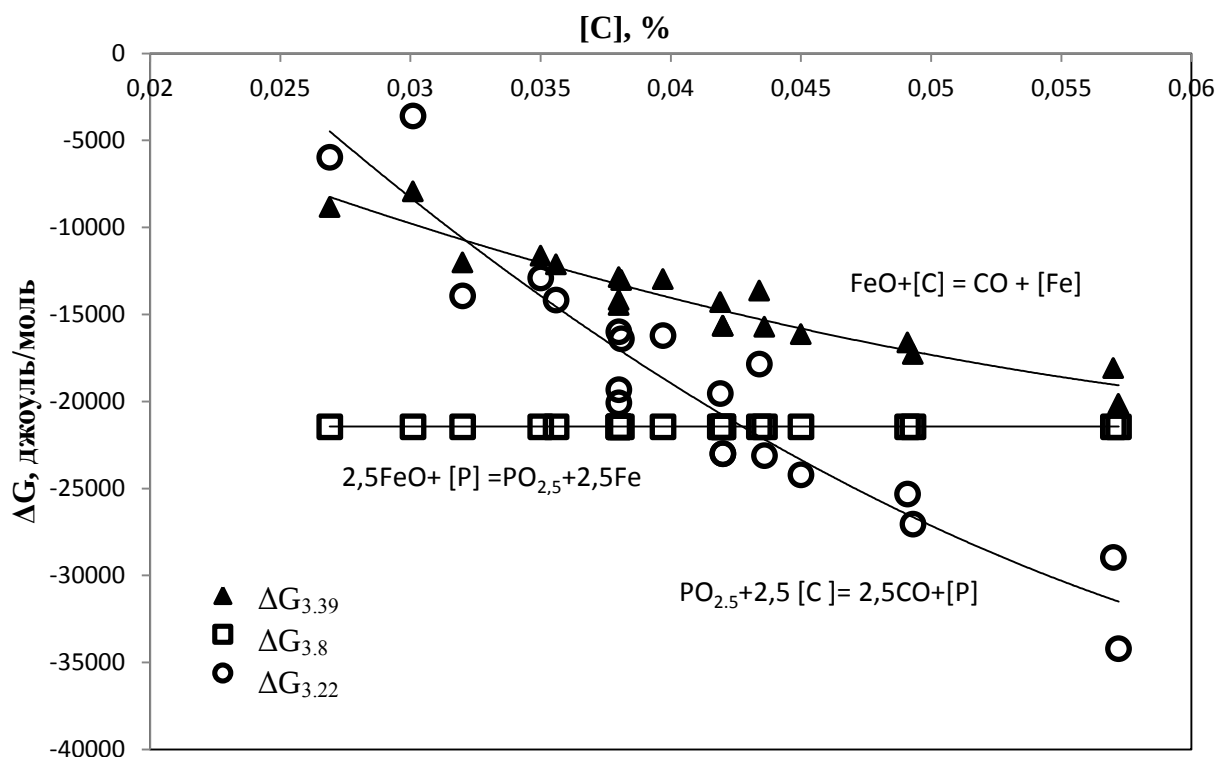


Рисунок 3.33- Изменение энергии Гиббса реакций дефосфорации, обезуглероживания и рефосфорации в зависимости от концентрации углерода в ванне ДСП. Точками на графике показаны результаты расчёта ΔG для каждой отдельной плавки

Из рисунка 3.33 видно, что при концентрации углерода менее 0,043% величина $\Delta G_{3,8}$ реакции дефосфорации становится более отрицательной, чем $\Delta G_{3,39}$ и $\Delta G_{3,22}$. То есть дефосфорацию целесообразно проводить при концентрации углерода в ванне металла 0,043 % и менее, так как при более высоком содержании углерода возможно протекание процесса рефосфорации.

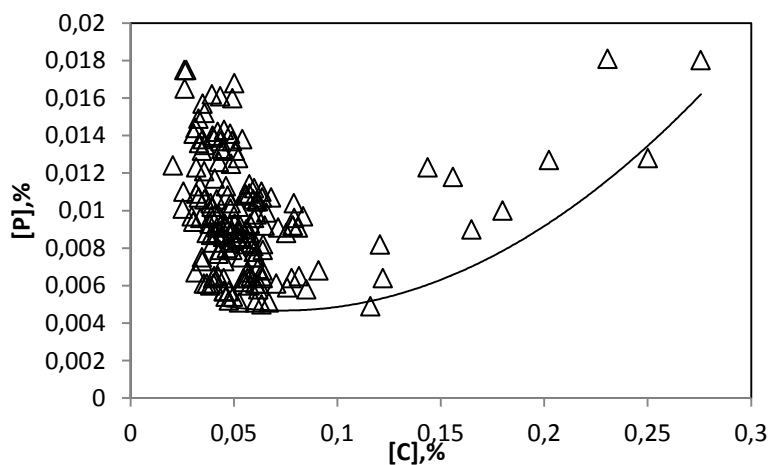


Рисунок 3.34 – Зависимость минимальных концентраций фосфора от содержания углерода в ванне

Из рисунка 3.34 видно, что при повышении концентрации углерода с 0,02 до 0,25 % минимальное содержание фосфора повышается с 0,005 до 0,018 %, то есть более чем в три раза. Рост минимальной концентрации фосфора с повышением содержания углерода можно объяснить, опираясь на данные рисунка 3.33, развитием реакции рефосфорации-восстановлением P_2O_5 шлака растворенным в ванне углеродом.

Обращает на себя внимание значительный разброс точек при низких концентрациях углерода. Этому обстоятельству можно дать два объяснения: первое, при низких концентрациях углерода существуют хорошие термодинамические условия для дефосфорации, однако, ванна в это время перемешивается слабо и замедленный массоперенос фосфора в ванне металла может тормозить удаление фосфора в целом. Второе, при низких концентрациях углерода затрудняется вспенивание шлака [70]. Сталеплавыльщики, желая сохранить ситуацию со вспениванием, могут давать повышенное количество кокса на шлак, что может привести к развитию процессов рефосфорации за счёт углерода кокса. На это указывает график, представленный на рисунке 3.35 для концентрации углерода в ванне $0,04 \pm 0,01\%$.

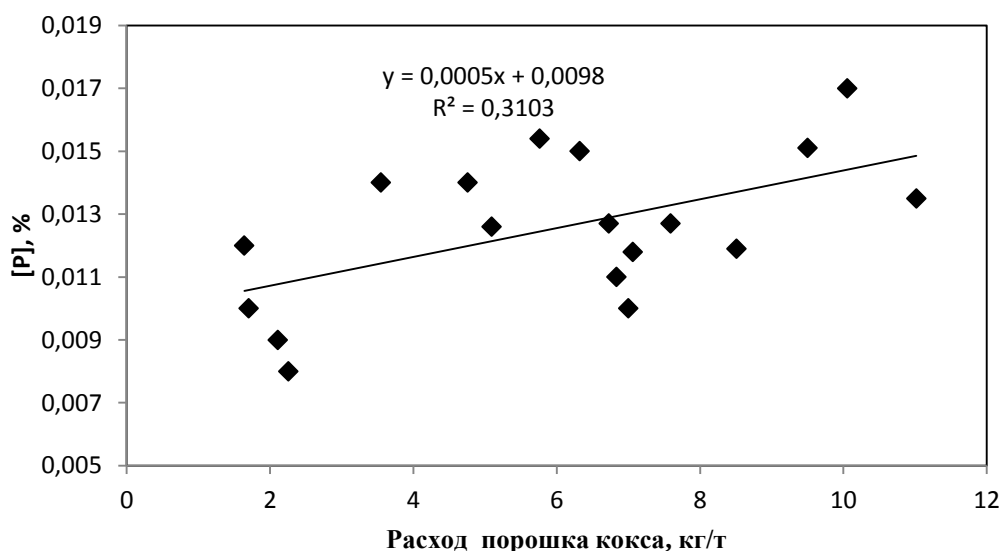


Рисунок 3.35 – Зависимость концентрации фосфора в полупродукте перед выпуском на экспериментальных плавках (21 плавка – приложение А) от удельного расхода порошка кокса при концентрации углерода в металлической ванне $0,04 \pm 0,01\%$ и температуре $1631 \pm 25^\circ\text{C}$

Рисунок 3.35 показывает, что с увеличением удельного расхода порошка кокса, концентрация фосфора в полупродукте повышается. Данное обстоятельство подтверждает гипотезу о рефосфорации. Действительно, повышение удельного расхода порошка кокса с 2 до 11 кг/т в период непрерывной подачи приводит к увеличению содержания фосфора с 0,010 до 0,015 %. Это означает, что в заключительную часть плавки, в частности, в период рафинирования нагрев металла нецелесообразно проводить только за счет дуги, так как при

этом необходимо вспенивать шлак и соответственно подавать повышенные расходы кокса, а это как указано выше приводит к рефосфорации (переходу фосфора из шлака в металл). Металл целесообразно нагревать за счет подачи газообразного кислорода, что конечно приводит к сжиганию железа. Отметим что такой метод нагрева (бездуговой) должен обеспечить минимальные концентрации азота, что как раз необходимо для такого вида стали.

Выводы по главе 3

Балансовым анализом шихтовок металлизированного сырья ДСП – 220 было установлено что содержание фосфора в ломе составляет порядка 0,036 %.

Увеличение количества металлизированного сырья в шихте с 26 до 67 % приводит к возрастанию концентрации фосфора в полупродукте с 0,005 до 0,015 %.

Выполнен баланс фосфора при плавке стали в ДСП-220 при условии непрерывной загрузки металлизированных окатышей и горячебрикетированного железа. С относительной погрешностью ~ 5 % баланс по фосфору в системе «металл – шлак» соблюдается.

Балансовым анализом показано, что при доле металлизированного сырья более 35 % оно является основным источником фосфора. При 90...100 т ГБЖ и окатышей они вносят в шихту около 50 % фосфора, порядка 20...25 % фосфора вносит лом, 14...15 % приходит из чугуна, 8...10 % могут внести известь и доломит.

Показано, что при увеличении доли металлизированного сырья в шихте степень удаления фосфора резко снижается. При непрерывной загрузке окатышей степень удаления фосфора выше (93 %), чем при подаче горячебрикетированного железа (или его смеси с окатышами) – 83%.

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 % металлизированным сырьем расход извести увеличивается до 80 кг/т.

Показано, что при плавке стали на шихте из 100 % лома коэффициент распределения фосфора $L_{\text{ф}}$ между металлом и шлаком составляет порядка 100; при повышении количества первородной составляющей в шихте до 67 % величина $L_{\text{ф}}$ снижается до 10. Установлено, что при использовании металлизированного сырья отрицательное влияние этого сырья на полноту дефосфорации превалирует над возможным положительным влиянием от увеличения расхода извести и кратности шлака, наблюдающихся при плавке губчатого железа.

Показано, что коэффициент распределения фосфора при непрерывной подаче металлизированных окатышей при 60 % сырья составляет порядка 40, а при использовании смеси 50 % ГБЖ и 50 % МОК (загрузка в составе корзин и непрерывно) около 20.

Содержательный анализ процессов, протекающих при дефосфорации, показывает, что здесь одновременно наблюдаются переход кислорода из шлака в металл, взаимодействие этого кислорода с углеродом и фосфором, переход образующихся оксидов CO и P_2O_5 в газовую и шлаковую фазу соответственно

Показано, что гипотеза о положительном влиянии непрерывной загрузки металлизированного сырья на полноту процесса дефосфорации не подтверждается. Напротив, с

повышением массы непрерывно загруженных окатышей и ГБЖ с 10 до 100 т коэффициент распределения L_f снижается с 37 до 20, то есть почти в два раза.

Показано, что повышение скорости загрузки металлизированного сырья в печь приводит не к повышению, а к снижению величина L_f . При повышении скорости загрузки с 1 до 6-ти тонн в минуту L_f снижается с 35 до 15. Этот эффект вполне объясняется с механизмом дефосфорации при плавке металлизированного сырья.

Установлено, что при плавке металлизированного сырья реакция дефосфорации достаточно далека от равновесия; степень достижения равновесия составляет 0,1...0,4. При плавке лома эта величина близка к 1.

Для обеспечения эффективного проведения процесса дефосфорации при плавке металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора необходимо обеспечить следующие условия: содержание оксидов железа в шлаке должно составлять 25...30%; основность шлака-2,5...3,0; содержание MgO в шлаке – 4 %, температура -1625...1635 °C.

Из сравнения экспериментальных и расчетных равновесных данных следует, что реакцию $[P] + 2,5(FeO) = (PO_{2,5}) + Fe$ можно рассматривать как ведущую реакцию, обеспечивающую удаление фосфора, а реакцию рефосфорации $(PO_{2,5}) + 2,5[C] = [P] + 2,5CO$, как ограничивающую процесс в целом и определяющую степень дефосфорации. Подтверждением этой схемы взаимодействий является то обстоятельство, что экспериментальная эффективная энтальпия процесса удаления фосфора $\Delta H_{экспер}^0 = -266156$ Дж/моль близка к энтальпии реакции рефосфорации $\Delta H_{рефосфор} = -330814$ Дж/моль в то время как энтальпия реакции дефосфорации составляет $\Delta H_{L,FeO}^0 = -98213$ Дж/моль.

Из термодинамического анализа процессов довосстановления окатыша при его нагреве и плавлении следует, что процессы карботермического восстановления могут пройти полностью до равновесия и металлический окатыш попадает в жидкий металл, практически полностью экстрагировав в себя фосфор первородного сырья. Дефосфорация металла при плавке губчатого железа происходит таким образом не из-за прямого перехода P_2O_5 из окатышей в шлак, а в результате взаимодействия высокоосновного шлака со всей металлической ванной ДСП.

Показано, что повышение удельного расхода порошка кокса с 2 до 11 кг/т в период непрерывной подачи металлизированного сырья приводит к увеличению содержания фосфора с 0,010 до 0,015 %. Это означает, что в период рафинирования нагрев металла не следует проводить за счет дуги, так как при этом необходимо вспенивать шлак и соответственно подавать повышенные расходы порошка кокса.

Вывод для практики. Проведенный анализ процесса дефосфорации показывает, что при низких температурах этот процесс достаточно близок к равновесию согласно реакции $2,5FeO + P$

$=(\text{PO}_{2,5}) + 2,5\text{Fe}$, так как при низких температурах затруднено протекание реакции обезуглероживания. При высоких температурах реакция обезуглероживания (в том числе восстановление оксидов фосфора углеродом) получает развитие и протекают 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). Нагревать ванну необходимо не за счет дуги, а за счет продувки ванны газообразным кислородом; это ускорит нагрев, снизит рефосфорацию, уменьшит насыщение металла азотом. В рафинировочный период нецелесообразно давать на шлак кокс, так как это приводит к восстановлению фосфора из шлака.

4 АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В ШИХТЕ МЕТАЛЛИЗОВАННЫХ ОКАТЫШЕЙ И ГБЖ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА

4.1 Зависимость показателей плавки от доли металлизированного сырья в ДСП

Для исследования эффективности использования ГБЖ в сравнении с применением МОК при условии повышенного содержания фосфора в металлизированном сырье проанализировали технологию выплавки стали на металлургическом заводе в Египте EZZ Flat Steel. На этом предприятии с использованием дуговой сталеплавильной печи вместимостью 220 тонн и мощностью 133 МВ·А производится 1,2 млн. т горячекатаного листа толщиной 1 - 12 мм. В качестве шихты используется металлический лом, металлизированные окатыши и горячебрикетированное железо. Жидкий полупродукт получают в дуговой печи и выпускают в ковш 185 т металла, остаток металла в печи (болото) составляет 30...35 т. Для изучения технологии было проведено 126 плавов с непрерывной подачей ГБЖ, 5 плавов - с подачей металлизированных окатышей, на 52 плавах использовали смесь ГБЖ и окатышей (1:1).

Химический состав губчатого железа (МОК и ГБЖ), применяемого на заводе EZZ Flat Steel, %: 92,61 металлизация; 91,24 Fe общ; 84,5 Fe мет; 1,67 C; 0,061 P; 0,0026 S; 1,9 CaO; 1,0 MgO; 2,9 SiO₂; 0,35 Al₂O₃; 0,10 TiO₂.

Вначале в дуговую сталеплавильную печь (ДСП) загружают две корзины шихты. Шихта состоит в основном из лома; доля металлизированного сырья в шихте, загруженной корзинами, не превышает 30 %. После проплавления этой шихты часть шлака плавления удаляют и через дозатор в своде осуществляют непрерывную загрузку металлизированных окатышей или ГБЖ.

В первую корзину загружают в среднем 78 т лома, 10 т ГБЖ, 10 т МОК, 0-5 т чугуна и 2 т кокса. Через 8 мин после завалки первой корзины и ввода в печь 10 МВт·ч электроэнергии образуется ванна жидкого металла. На ванну через отверстие в своде подают 3 т извести и 0,5 т доломита. Присадка шлакообразующих осуществляется далее непрерывно вплоть до подачи второй корзины. После загрузки первой корзины и включения печи проводят дополнительный подогрев шихты газокислородными горелками. За период плавления первой корзины расход кислорода составляет 1500 м³, природного газа -300 м³, расход порошкообразного кокса -300 кг. Период плавления первой корзины считается законченным после ввода 24 МВт·ч электроэнергии и 1,5 МВт·ч химической энергии.

Во второй корзине находится 42 т лома, 7,5 т ГБЖ, 7,5 т МОК, 3 т извести и 0,5 т доломита. Длительность второго периода плавления (после загрузки второй корзины)

составляет порядка 20 мин. Расход кислорода через кислородные инжекторы в среднем 2000 м^3 , через газокислородные горелки 200 м^3 , расход природного газа - 250 м^3 . Во второй период для вспенивания шлака через три углеродных инжектора подается 200 кг порошкообразного кокса. Второй период считается законченным после ввода 26 МВт·ч электроэнергии и 2 МВт·ч химической энергии.

После завершения второго периода наступает третий, в течение которого в печь через отверстие в своде непрерывно подают до 110 т горячебрикетированного железа или металлизированных окатышей, или их смеси в соотношении 1:1.

Одновременно с губчатым железом в печь через отверстие в своде непрерывно вводят 6 т извести (доломит в этом периоде не вводят). Расход кислорода составляет 3000 м^3 , порошкообразного кокса - 1300 кг; природный газ в это время не подают. Средняя длительность периода 24 мин. За это время в ДСП вводят 33 МВт·ч электроэнергии и 5 МВт·ч химической энергии. Отметим, что указанные параметры технологии носят приблизительный характер и на реальных плавках довольно сильно варьируют.

В ходе плавки ведется окисление ванны газообразным кислородом с общим расходом от 35 до $40 \text{ м}^3/\text{т}$. Для вспенивания шлака используют присадки кускового кокса (16 - 20 кг/т) в составе шихты, находящейся в первой бадье. Параллельно в ходе плавки на шлак присаживают порошкообразный кокс крупностью 1-3 мм в количестве 8 кг/т.

Удаление шлака осуществляют при наклоне печи дважды: после проплавления двух корзин и после завершения непрерывной загрузки металлизированных материалов. Перед вторым удалением шлака измеряют температуру, отбирают пробы металла и шлака. Затем удаляют шлак и производят выпуск полупродукта в ковш. Анализ технологии выплавки стали с применением в шихте металлизированных окатышей и ГБЖ проводили с использованием полученных таким образом данных о составе металла, шлака и температуре для плавов текущего производства.

На рис. 4.1 представлена зависимость содержания меди, хрома, никеля и олова и на рисунке 2 представлены суммы концентраций этих металлов от доли металлизированного сырья в шихте.

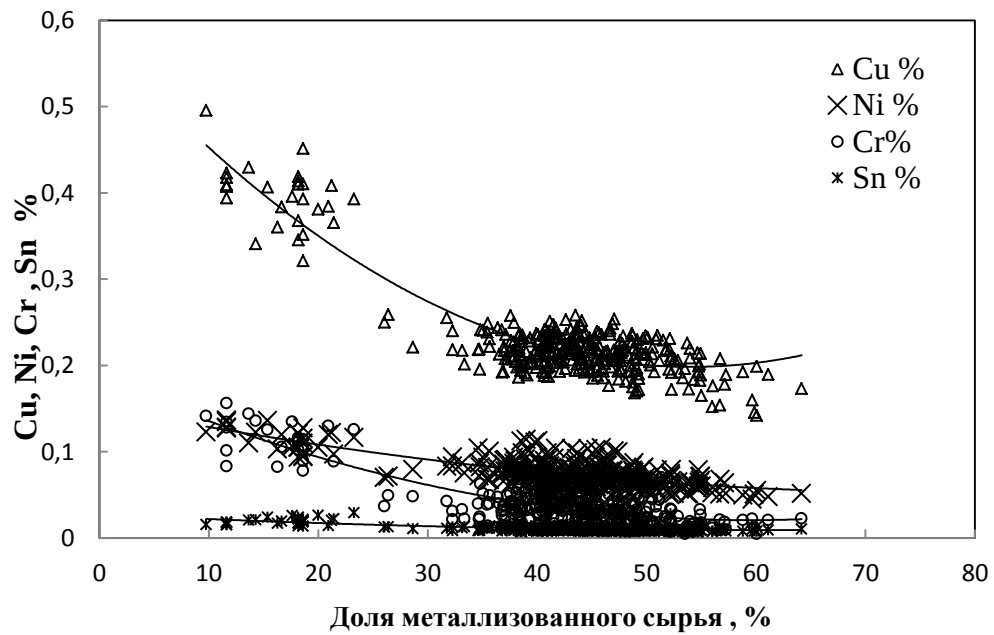


Рисунок 4.1 – Зависимость содержания меди, хрома, никеля и олова от доли металлизированного сырья в шихте (ГБЖ и МОК)

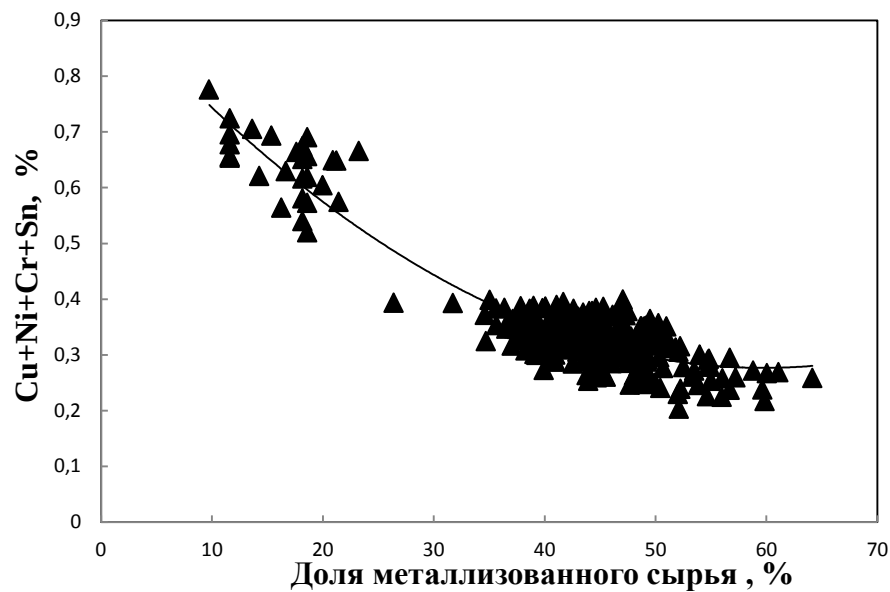


Рисунок 4.2 – Зависимость суммы концентраций меди, хрома, никеля и олова от доли металлизированного сырья в шихте (ГБЖ и МОК)

Из рисунков 4.1 и 4.2 видно, что присадка металлизированного сырья способствует значительному снижению содержанию меди, хрома, никеля и олова в полупродукте. Их общее содержание снижается примерно в три раза (от 0,75 до 0,25 %) при увеличении доли металлизированного сырья от нуля до 60 %. Это подтверждает что, известный положительный эффект от применения металлизированного сырья, связанный с разбавлением металла за счёт присадки в ванну чистого по примесям материала. В то же время из рис. 44 и 45 видно, что с

точки зрения чистоты стали по примесям цветных металлов иметь в шихте более 50 - 60 % металлизированного сырья нецелесообразно.

На рисунках 4.3 и 4.4 представлены зависимости удельного расхода электрической энергии и общей длительности плавки и времени под током от доли металлизированного сырья в шихте соответственно. При построении указанных зависимостей использовали данные для всех плавов; металлизированное сырьё при этом не разделяли на ГБЖ и окатыши.

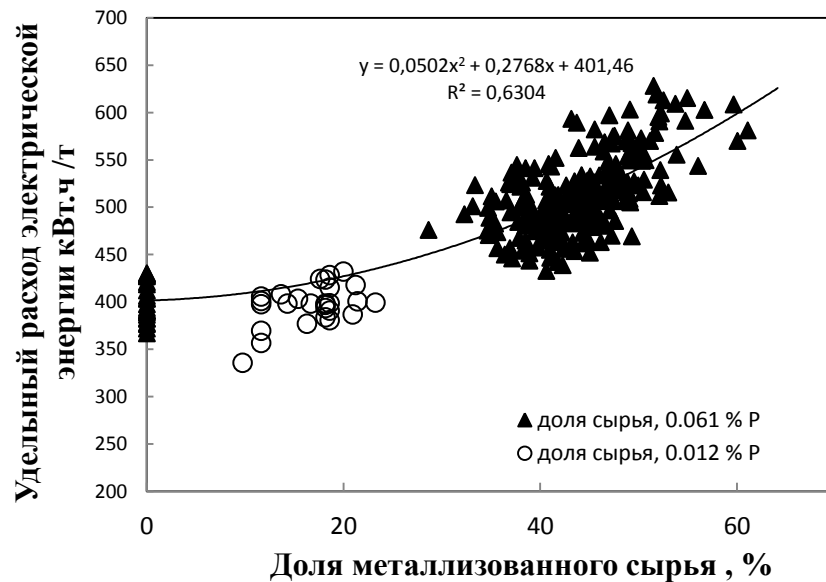


Рисунок 4.3 – Зависимость удельного расхода электрической энергии от доли металлизированного сырья в шихте (ГБЖ и МОК)

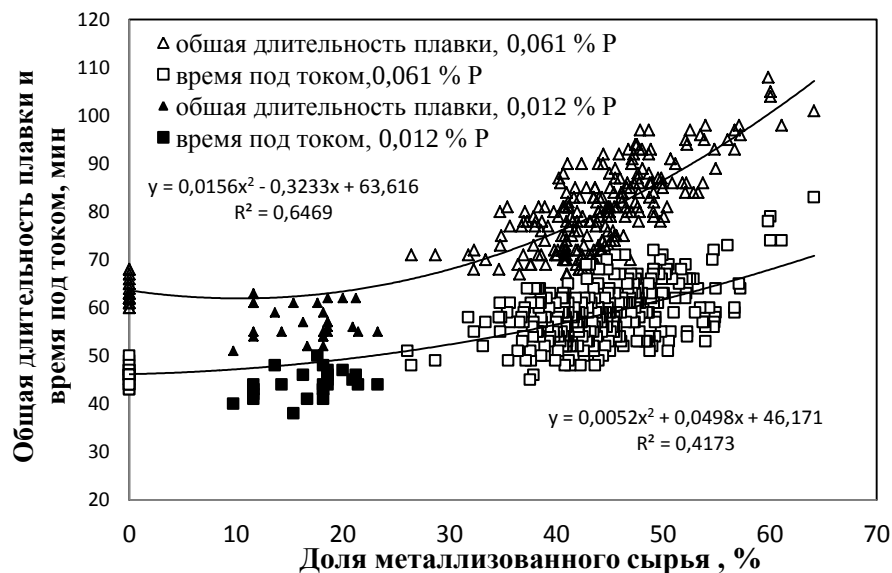


Рисунок 4.4 – Зависимость общей длительности плавки и времени под током от доли металлизированного сырья в шихте (ГБЖ и МОК)

В то же время из рисунков 4.3 и 4.4 видно, что с ростом доли металлизированного сырья в шихте расход электрической энергии, время под током и общее время плавки увеличиваются. При увеличении доли металлизированного сырья от нуля до 60 % расход электрической энергии возрастает от 400 до 600 кВт·ч/т, время под током увеличивается от 46 до 68 минут, общее время плавки также возрастает с 63 до 100 минут. Приведённые зависимости объясняются ростом массы оксидов (FeO , CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2), поступающих в печь при увеличении доли металлизированного сырья в шихте. Кроме этого, дополнительной энергии требует протекание реакции восстановления оксидов железа углеродом, содержащимся в металлизированном сырье [11, 25, 71, 72]

Отметим, что статистическая обработка данных на рисунках 4.3 и 4.4 проведена для высокофосфористого сырья. Поэтому из рисунков 4.3 и 4.4 видно, что при 25- 30 % плавка металлизированного сырья с пониженным содержанием фосфора (0,012%) характеризуется несколько меньшими значениями расхода энергии и времени плавки, нежели плавка с использованием сырья с повышенным содержанием фосфора (0,061 %). Информация о том, что при порционной загрузке в корзины ГБЖ до 30 % несколько снижается расход электроэнергии и длительность расплавления подтверждается данными [5, 25, 48]. Особенности плавки металлизированного сырья с пониженной концентрацией фосфора (0,012 %) на заводе EZZ Flat Steel будут рассмотрены в Главе 5.

На рисунке 4.5 показана зависимость времени под током от массы шихты, загруженной с корзиной № 1, корзиной № 2 и при непрерывной подаче ГБЖ. Отметим, что при изменении массы шихты в корзинах соотношение между компонентами шихты остаётся постоянным. Видно, что для плавления только ГБЖ при непрерывной подаче требуется максимальное количество времени. С понижением содержания металлизированного сырья в шихте до оптимального (20 - 25 %) время под током существенно уменьшается. Данные рисунка 4.5 удобно использовать при подборе состава шихты, обеспечивающей заданное время плавления под током.

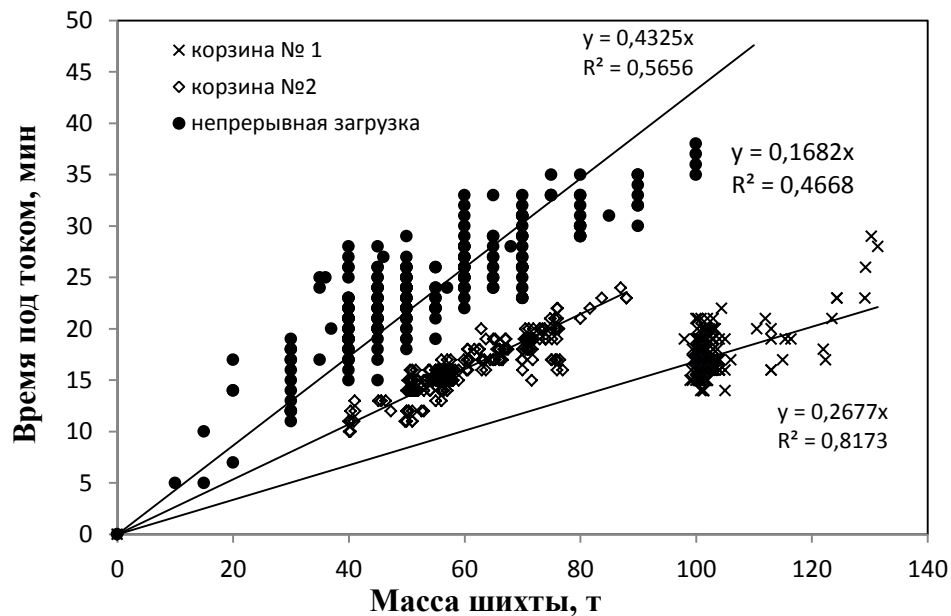


Рисунок 4.5 – Зависимость времени под током от массы шихты, загруженной с корзиной № 1, корзиной № 2, и при непрерывной подаче металлизированного сырья. Корзина № 1 содержит 80% лома и 20 % (МОК+ГБЖ). Корзина № 2 содержит 75 % лома и 25 % (МОК+ГБЖ). При непрерывной подаче используется только ГБЖ (126 плавов)

4.2 Влияние вида металлизированного сырья (ГБЖ или окатыши), загружаемого в печь непрерывно, на содержание фосфора в металле и параметры процесса

Несмотря на то что по физическим свойствам в первую очередь по плотности металлизированные окатыши и ГБЖ различаются – ГБЖ существенно плотнее ($\rho_{\text{ГБЖ}} = 5,0 \text{ г/см}^3$) чем МОК ($\rho_{\text{МОК}} = 2,8 \text{ г/см}^3$) – сравнение технологических особенностей применения этих материалов для плавки в литературе не приводится. В данной работе делается попытка проследить различия в процессах дефосфорации при применении этих материалов, а также отличие технико-экономических показателей плавки при использовании МОК и ГБЖ. Несмотря на кажущуюся простоту вопроса он имеет большую значимость для технологии плавки и технико-экономических показателей сталеплавильного производства.

На рисунке 4.6 показано влияние вида металлизированного сырья (ГБЖ или окатыши), загружаемого в печь непрерывно на содержание фосфора в жидком полупродукте перед выпуском из ДСП.

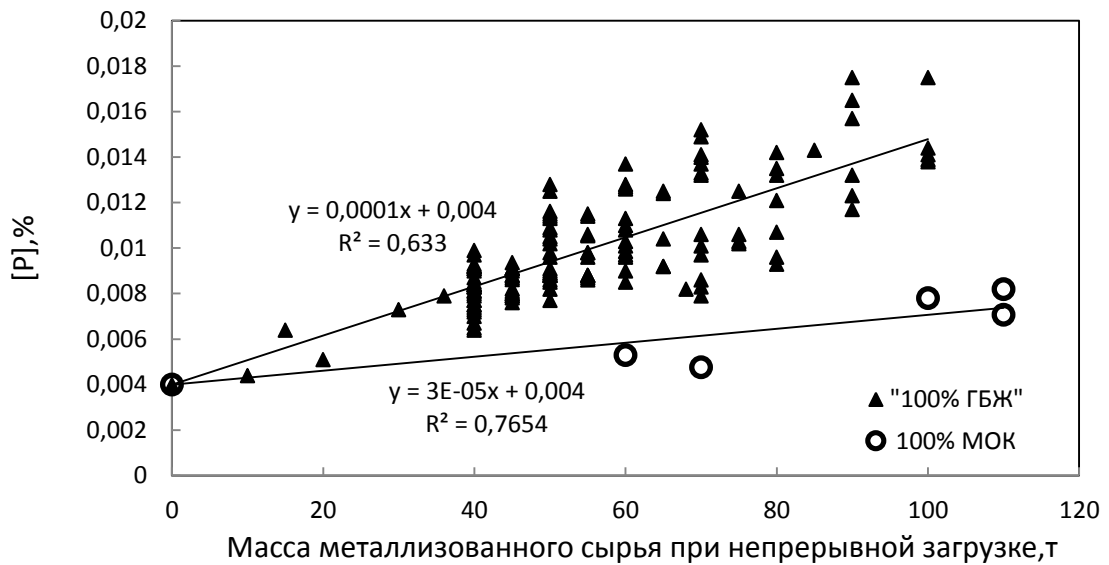


Рисунок 4.6 – Влияние вида металлизированного сырья (ГБЖ или окатыши), загружаемого в печь непрерывно, на содержание фосфора в жидком полупродукте перед выпуском из ДСП

Из рисунка 4.6 видно, что при загрузке металлизированных окатышей в ДСП концентрация фосфора в полупродукте получается примерно в полтора раза ниже, чем при использовании горячебрикетированного железа. Объяснить это можно тем, что при плавке металлизированных окатышей средняя степень достижения равновесия реакции окисления фосфора оказывается довольно высокой и составляет $L_{\text{ф}}/L_{\text{р, FeO}} = 0,45$ (см рис. 3.12 с.54). Это примерно в два раза выше, чем при плавке горячебрикетированного железа, где степень достижения равновесия - 0,22.

На рисунке 4.7 показано влияние вида металлизированного сырья (ГБЖ или окатыши), загружаемого в печь непрерывно, на коэффициент распределения фосфора перед выпуском из ДСП.

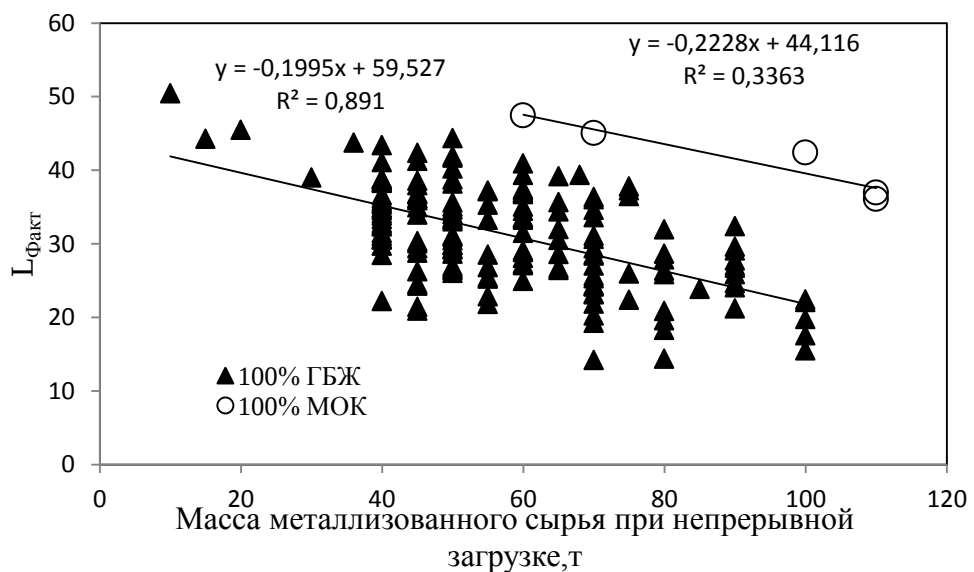


Рисунок 4.7– Влияние вида металлизированного сырья (ГБЖ или окатыши), загружаемого в печь непрерывно, на коэффициент распределения фосфора перед выпуском из ДСП

Из рисунка 4.7 видно, что фактическое значение коэффициента распределения фосфора $L_{\text{факт}}$ между шлаком и металлом при использовании окатышей также примерно в полтора раза выше, чем при подаче ГБЖ.

На рисунке 4.8 представлено влияние вида металлизированного сырья (ГБЖ или окатыши), загружаемого в печь непрерывно, на продолжительность плавки под током.

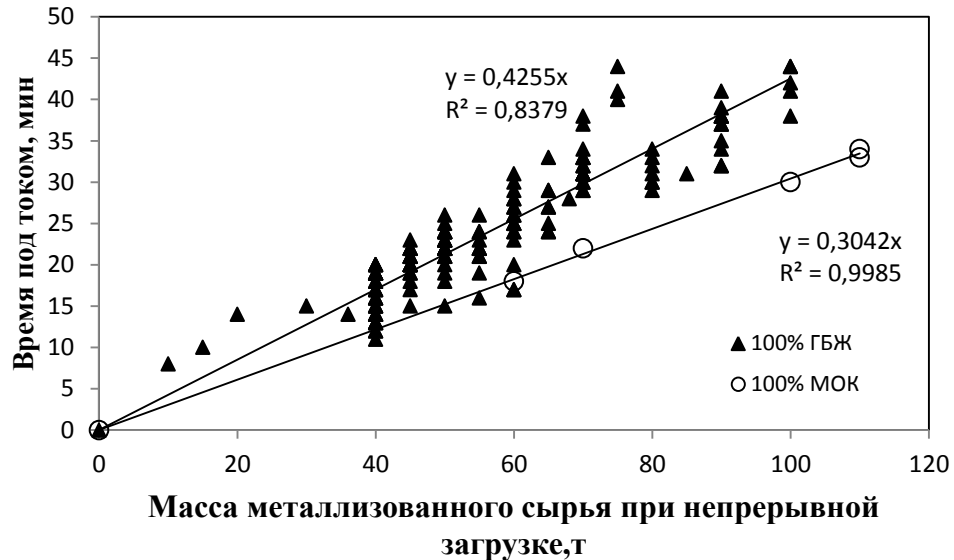


Рисунок 4.8 – Влияние вида металлизированного сырья (ГБЖ или окатыши), загружаемого в печь непрерывно, на продолжительность плавки под током

Из рисунка 4.8 видно, что продолжительность плавления при непрерывной подаче окатышей на 10 - 20 % ниже, чем при непрерывной подаче ГБЖ. Например, при 100т время под током снижается примерно с 40 до 30 минут. Ясно, что при выплавке стали с использованием металлизированных окатышей можно обеспечить более высокую производительность, нежели при использовании ГБЖ. Это можно объяснить тем, что металлизированные окатыши имеют существенно меньший размер и прогреваются и плавятся быстрее, чем ГБЖ [44].

На рисунке 4.9 представлено влияние вида металлизированного сырья (ГБЖ или окатыши), загружаемого в печь непрерывно, на выход годного металла. Линиями изображен термокобалансовый расчет по программе Гиббс. Точки - экспериментальные данные завода EZZ Flat Steel. Выход жидкого металла рассчитывали по формуле:

$$\eta = \frac{m_{\text{мет}} + m_{\text{бол}}}{m_{\text{мет. шихты}} + m_{\text{бол}}} 100\% \quad (4.1)$$

где $m_{\text{мет}}$ - масса металла в сталеразливочном ковше;

$m_{\text{бол}}$ - масса болота;

$m_{\text{мет шихты}}$ - масса металлической шихты.

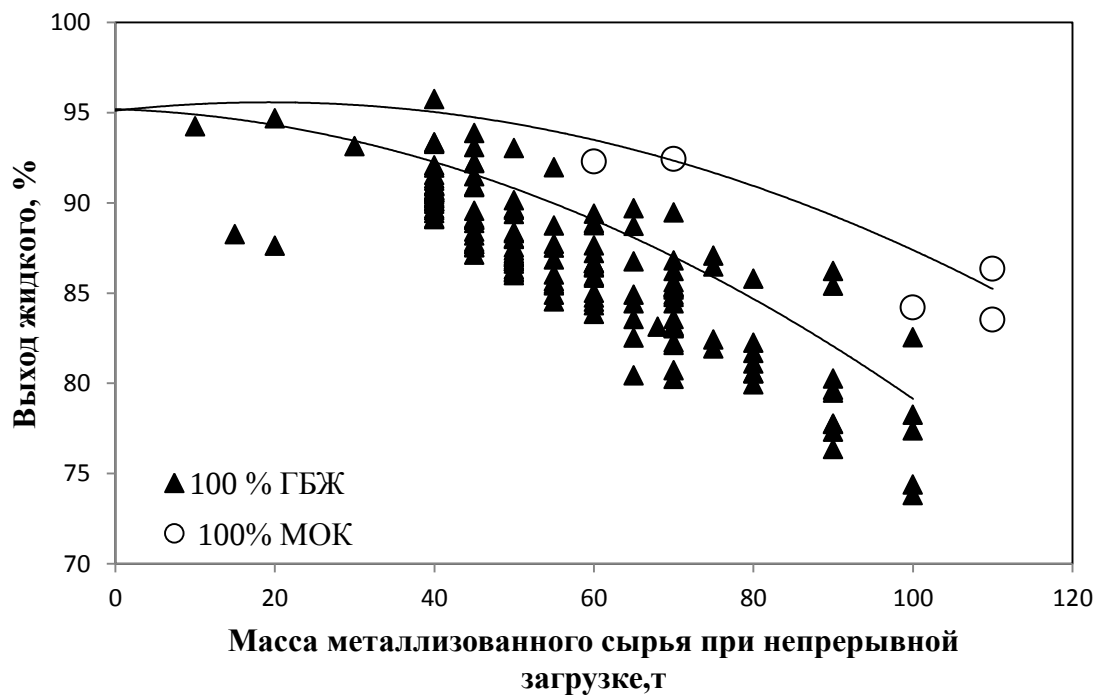


Рисунок 4.9 –Влияние вида металлургического сырья (ГБЖ или окатыши), загружаемого в печь непрерывно, на выход жидкого металла. Линии – расчет по программе Гиббс. Точки экспериментальные данные завода EZZ Flat Steel.

Из рисунка 4.9 следует, что увеличение массы металлургического сырья при непрерывной загрузке приводит к значительному снижению выхода жидкого металла. При этом при одной и той же массе (например, 100 т) использование МОК даёт существенно больший выход жидкого металла (88%), чем применение ГБЖ (80 %). В среднем выход годного при использовании МОК на 4 % больше. Это обстоятельство можно объяснить тем, что при использовании ГБЖ расход извести и соответственно масса шлака на 35 % выше (рисунок 4.10) и при высоком содержании FeO в шлаке (до 40 % и выше) потери железа со шлаком значительно возрастают.

Из рисунка 4.9 следует, что максимальный выход жидкого металла отвечает технологии плавки, стали с использованием в шихте 100% металлического лома, с повышением массы металлургического сырья выход жидкого снижается. В литературе [44] имеются сведения о том, что выход жидкого металла может не изменяться либо даже несколько повышаться. Однако, нужно отметить, что в работе [44] считают, что выход жидкого определяют выход от массы металлического железа, а не от всей массы металлургического сырья. Ясно, если использовать сильно замусоренный лом, то использование металлургического сырья может повышать выход жидкого металла. В статье [49] расчет выхода жидкого осуществляется по той же схеме что и в данной работе. При этом наблюдаются близкие цифры по выходу жидкого и также тенденция снижения выхода жидкого с повышением количества металлургического сырья в шихте.

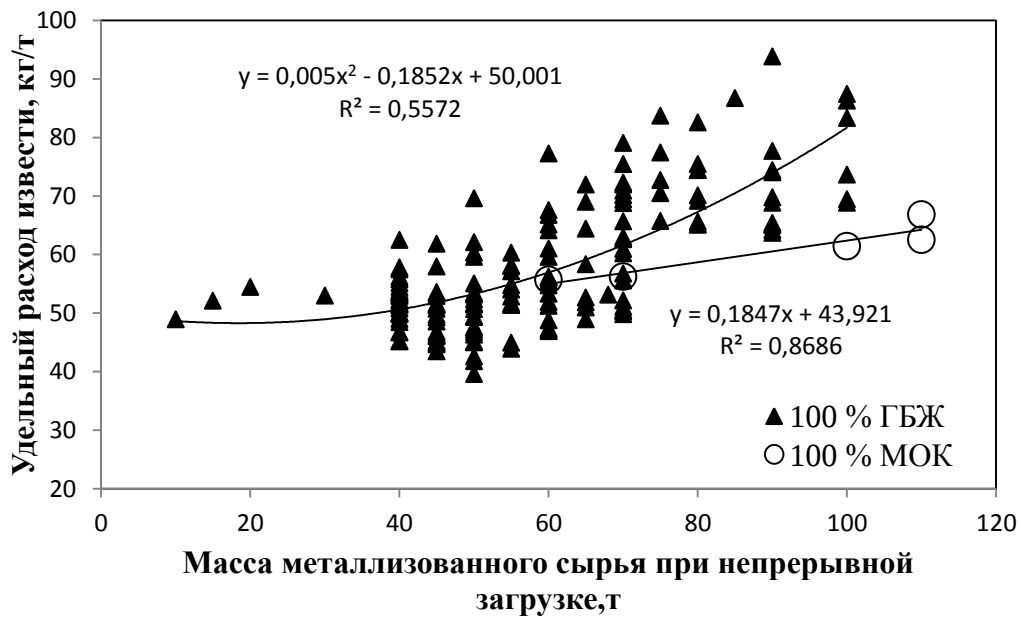


Рисунок 4.10 – Зависимость удельного расхода извести от массы непрерывно загружаемого металлized сырьа

Из рисунка 4.10 видно, что при непрерывной загрузке металлized сырьа целесообразно использовать не горячебрикетированное железо, а металлized окатыши. Это обеспечивает существенно меньший расход извести. Например, при 100 т металлized сырьа удельный расход извести при использовании ГБЖ около 85 кг/т, а при использовании МОК примерно 60 кг/т. Именно этим обстоятельством можно объяснить меньшее время под током, соответственно большую скорость плавления МОК (рисунок 4.8).

4.3 Сравнение базовой и новой технологии плавки металлized сырьа с повышенным содержанием фосфора в дуговой печи ДСП-220

На основе выполненного анализа действующей на заводе EZZ Flat Steel технологии предложена усовершенствованная технология плавки стали в высокомошной ДСП-220 с использованием металлized сырьа. Предлагаемая технология предполагает использование при непрерывной загрузке только металлized окатышей, но не ГБЖ. При необходимости использовать ГБЖ предложено загружать его порционно вместе с ломом в количестве 20 - 25 % от массы шихты в каждой корзине. Основные характеристики усовершенствованной технологии плавки представлены в таблице 4.1 в сравнении с базовой технологией. Из таблицы видно, что по новой технологии при непрерывной загрузке 27% металлized сырьа (57 т) должно использоваться не ГБЖ, а металлized окатыши. ГБЖ целесообразно вводить в состав завалочных корзин, так как в этом случае минимизируется

переход фосфора из ГБЖ в ванну. Отметим, что общее количество металлизированного сырья при переходе от базовой технологии к новой не меняется и составляет 43 % (91 т) от массы шихты.

Анализ практики работы завода EZZ Flat Steel показывает возможность реализации усовершенствованной технологии. По варианту, близкому к предлагаемому, проведено 5 плавов. Показано, что удельный расход электроэнергии снизился с 519 до 485 кВт·ч/т, время под током уменьшилось с 58-66 до 50-55 минут, содержание фосфора в полупродукте снизилось с 0,0082 - 0,016 до 0,0047 - 0,0080 % и выход годного повысился от 87 - 77 до 92 - 83 %.

Таблица 4.1 - Сравнение базовой и новой технологии плавки металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора (0,061% P) в дуговой печи ДСП-220 EZZ Flat Steel, Египет

	Базовая технология				Новая технология			
Масса шихты, т	212				212			
Количество плавов	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- 0,008			
Основность	2,51				2,28			
Расход извести, кг/т	45-85				45-62			
Расход кислорода, м³/т	38				35,4			
Расход кокса, кг/т	22,35				17,45			
Расход природного газа, м³/т	3				3,3			
Расход электроэнергии, кВт*ч/т	520				485			
Время под током, мин	58-66				50-55			
Выход жидкого металла, %	77-87				83-92			

Таблица 4.2 - Сравнение базовой технологии и фактических плавов, проведенных по технологии, близкой к новой

	Базовая технология				Новая технология			
(P), %	0,061				0,061			
Количество плавов	126				5			
Требования к химическому составу стали (целевое содержание)	C	Mn	Si	S	C	Mn	Si	S
	0,055	0,38	0,02	0,004	0,055	0,38	0,02	0,004
	P	Cu	Ni	Cr	P	Cu	Ni	Cr
	0,01	0,10	0,04	0,04	0,01	0,10	0,04	0,04
Состав полупродукта	C	Mn	Si	S	C	Mn	Si	S
	0,04	0,03	0,005	0,03	0,04	0,03	0,001	0,05
	P	Cu	Ni	Cr	P	Cu	Ni	Cr
	0,01	0,10	0,03	0,03	0,007	0,10	0,03	0,03
Состав шлака	CaO	SiO₂	FeO	MgO	CaO	SiO₂	FeO	MgO
	31,4	12,5	39,0	5,5	30,2	13,2	40,7	4,7
	Al₂O₃	MnO	P₂O₅	Cr₂O₃	Al₂O₃	MnO	P₂O₅	Cr₂O₃
	4,7	3,0	0,61	0,73	4,3	4,3	0,74	0,97

Выводы по главе 4

Выполнен анализ технологии выплавки стали в ДСП-220 с использованием в шихте металлизированных окатышей и ГБЖ с повышенным содержанием фосфора. Показано, что при непрерывной загрузке металлизированного сырья в ДСП целесообразно использовать не горячебрикетированное железо, а металлизированные окатыши. Это обеспечивает получение более низких (примерно в полтора раза) концентраций фосфора в полупродукте. Время под током при непрерывной загрузке окатышей также на 10 – 20 % меньше, чем при подаче ГБЖ.

При увеличении в шихте доли металлизированного сырья (50% ГБЖ+50% МОК) с повышенным содержанием фосфора от нуля до 60 % расход электрической энергии 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.

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.

Предложена усовершенствованная технология плавки стали в высокомошной ДСП-220 с использованием металлизированного сырья. Технология предполагает применение при непрерывной загрузке только металлизированных 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 плавов. Показано, что содержание фосфора в полупродукте снизилось с 0,0160 - 0,0082 до 0,0080 - 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 %.

5 АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ДЕФОСФОРАЦИИ ПРИ ВЫПЛАВКЕ СТАЛИ ИЗ МЕТАЛЛИЗОВАННОГО СЫРЬЯ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА

В Главе 3 было показано, что при плавке металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора роль ведущей реакции в процессе дефосфорации играет реакция окисления фосфора и перевод его оксидов в высокоосновный, высокоокисленный шлак, в котором он связывается в фосфаты кальция согласно химической теории шлаков. В то же время было обнаружено, что при этом получает развитие и обратный процесс – рефосфорация. В значительной степени это происходит из-за высокого содержания углерода в губчатом железе и, соответственно, в металле подшлакового слоя, куда попадает окатыш или брикет после загрузки шихты на жидкую ванну.

Обычно в металлургической практике применяют окатыши и ГБЖ с пониженным содержанием фосфора - около 0,01 %. Это достаточно низкая концентрация и, если доля металлизированного сырья в шихте составляет порядка 70 - 80 %, как на Оскольском электрометаллургическом комбинате (ОЭМК) [11], то получение низкофосфористого жидкого полупродукта, в принципе, не представляет сложностей. В то же время особенности процесса дефосфорации для этого случая практически не отражены в литературе. Имеются лишь единичные публикации по этому вопросу [66]. В этих публикациях указывается на опасность процесса рефосфорации при получении низких концентраций фосфора в металле. Однако количественных характеристик и анализа данного процесса не приводится. Поэтому в Главе 5 предпринята попытка проанализировать процесс дефосфорации низкофосфористого металлизированного сырья и провести сравнение особенностей этого процесса при плавке сырья с высоким и низким содержанием фосфора.

В таблице 5.1 приведены требования к химическому составу строительной стали E400H, %

Таблица 5.1 - Требования к химическому составу стали E400H, %

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Al _{общ}	N
мин.	0,25	0,09	0,50	0	0	0	0	0	0	0
макс.	0,29	0,15	0,60	0,030	0,025	0,35	0,15	0,20	0,003	0,011
цель	0,26	0,11	0,52	0,020	0,020		0,10	0,15		

Плавки проводили в ДСП-220 с использованием в шихте металлического лома и горячебрикетированного железа, всего проведено 25 плавов. На этих плавках доля ГБЖ в шихте в среднем не превышала 25 %. Шихту загружали тремя корзинами. В первой корзине масса лома составляла 80 тонн, масса ГБЖ – 20 тонн. Во второй корзине масса лома – 50 тонн, масса ГБЖ – 20 тонн. В третьей корзине масса лома – 30 тонн, ГБЖ – 10 тонн. После проплавания

шихты, загруженной тремя корзинами, производят удаление шлака (первое удаление шлака). Затем наступает период рафинирования, в ходе которого нагревают металл до заданной температуры за счёт дуги и продувки металла кислородом с расходом от 1000 до 2000 м³ и частично удаляют шлак (второе удаление шлака).

В таблицах 5.2 и 5.3 приведены средние значения температуры, состава металла и шлака перед выпуском из ДСП.

Таблица 5.2 - Средний значения температуры и состава металла перед выпуском, %

C	Mn	S	P	Cu	Cr	Ni	Sn	Si	T
0,15	0,71	0,047	0,017	0,39	0,11	0,12	0,02	0,017	1652

Таблица 5.3 - Средний составы шлака перед выпуском, %

CaO	SiO ₂	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂
34,31	22,77	20,17	8,21	10,05	2,467	0,99	0,49	0,56

5.1 Влияние доли ГБЖ на содержание фосфора в металле и шлаке

Проведем балансовый анализ поведения фосфора при плавке ГБЖ с содержанием фосфора 0,012 % в составе шихты ДСП-220. Допустим, что концентрация фосфора в полупродукте определяется только содержанием фосфора в ломе (0,036 % - см. Глава 3) и в ГБЖ (0,012 %), то есть процессом дефосфорации пренебрежем и будем считать, что происходит только разбавление шихты по фосфору за счет низкофосфористых брикетов. Тогда концентрация фосфора в шихте $[P]_н$ и, соответственно, в стали будет равна

$$[P]_н = Z_{лом} \cdot [P]_{лом} + Z_{ГБЖ} \cdot [P]_{ГБЖ}, \quad (5.1)$$

где $Z_{лом}$, $Z_{ГБЖ}$ – доля лома и ГБЖ в шихте соответственно.

Тогда после подстановки в уравнение $[P]_{лом} = 0,036 \%$ и $[P]_{ГБЖ} = 0,012 \%$ и учета $Z_{лом} = 1 - Z_{ГБЖ}$ получим

$$[P]_н = (1 - Z_{ГБЖ}) \cdot 0,036 + Z_{ГБЖ} \cdot 0,012, \quad (5.2)$$

откуда содержание фосфора в шихте и полупродукте $[P]_к$ без учета процесса дефосфорации будет равно

$$[P]_н = [P]_к = 0,036 - 0,024 \cdot Z_{ГБЖ} \quad (5.3)$$

На рисунке 5.1 представлена зависимость содержания фосфора в жидком полупродукте перед выпуском из печи от доли горячебрикетированного железа в шихте. Из рисунка видно, что при плавке низкофосфористого сырья наблюдается большой разброс концентраций фосфора в полупродукте: от 0,005 до 0,03 %. Максимальные экспериментальные значения близки к прямой разбавления по фосфору - уравнение (5.3). Согласно нормативным

техническим документам максимальная концентрация фосфора в получаемой таким образом стали не должна превышать 0,03 % (таблица 5.1).

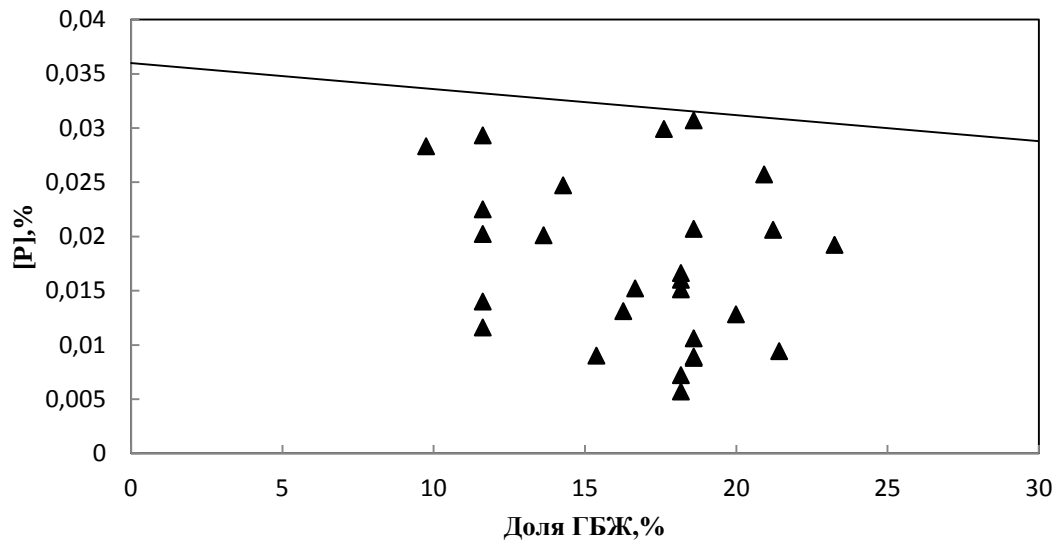


Рисунок 5.1 –Содержание фосфора в жидком полупродукте перед выпуском из ДСП в зависимости от доли ГБЖ в шихте. Точки на графике – экспериментальные данные. Линия отвечает уравнению (5.3)

Степень удаления фосфора в это случае также отличается большим разбросом- от 10 до 80 % (рисунок 5.2). Отметим, что при отсутствии ГБЖ в шихте степень дефосфорации составляет 90-95%.

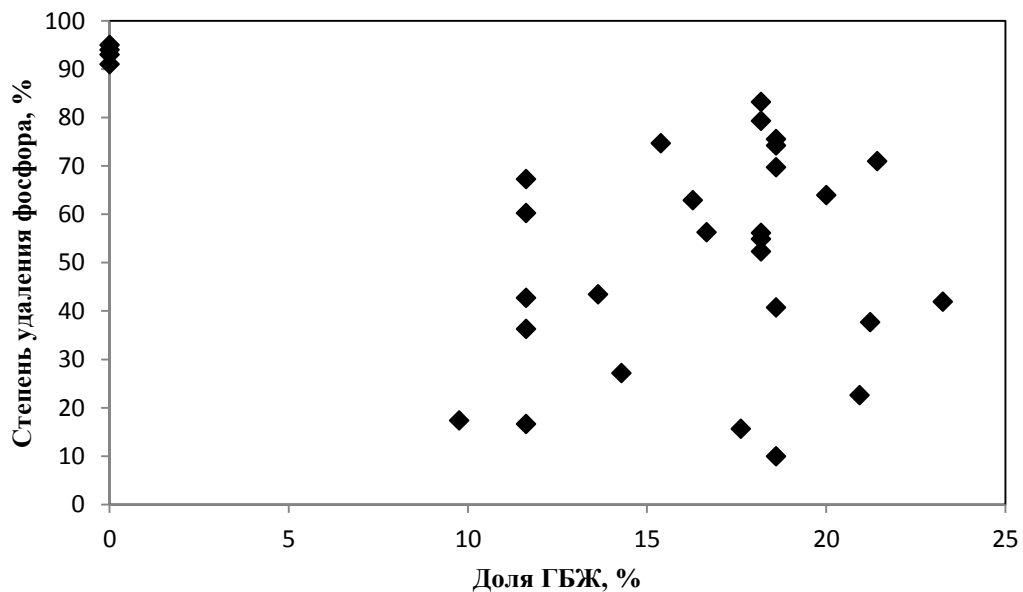


Рисунок 5.2 –Зависимость степени удаления фосфора от доли ГБЖ в шихте

В принципе можно представить, что фосфор распределяется сразу между тремя фазами: металл, шлак и газ. Именно этим обстоятельством вызван такой разброс данных. Для того,

чтобы выяснить этот вопрос, выполнили баланс по фосфору для всех плавов. Пример баланса для одной из плавов приведен в таблице 5.4.

Таблица 5.4 - Материальный баланс по фосфору для плавки с 11,6 % ГБЖ в шихте

Задано, кг		Масса Р, кг	%	Получено, кг		Масса Р, кг	%
Лом	190000*0,036/100	68,4	71,57	Металл	(190000+30000)*0,014/100	30,8	30,97
ГБЖ	25000*0,012/100	3	3,14	Шлак	33440*0,189/100	63,13	63,49
Кокс	3014*0,01/100	0,301	0,315	Пыль	5500*0,1/100	5,5	5,53
Известь	11000*0,043/100	4,73	4,95				
Доломит	1000*0,1/100	1	1,05				
«Болото» предыдущей плавки	30000*0,014/100	4,2	4,39				
От шлака предыдущей плавки	7380*0,189/100	13,95	14,58				
Итого		95,57	100	Итого		99,43	100
				Невязка		3,86 кг	

Из таблицы 5.4 видно, что основная часть фосфора поступает в ванну из лома (71,57 %) и шлака предыдущей плавки (14,58 %). В продуктах плавки основная часть фосфора содержится в шлаке (63,49 %) и металле (30,97 %).

Такого рода балансы сделаны для каждой плавки. Сводка результатов баланса по фосфору для всех плавов приведена на рисунке 5.3. Из рисунка видно, что фосфор действительно распределяется между металлом и шлаком и не удаляется в газовую фазу. Погрешность баланса не превышает $\pm 20...25$ %. Этот разброс можно объяснить нестабильностью состава лома и колебанием массы шлака, остающегося в печи после выпуска. Вывод о том, что фосфор не удаляется в газовую фазу в значительном количестве, подтверждается и тем что, точки располагаются на рисунке 5.3 по обе стороны от диагонали, то есть отсутствует некое системное отклонение, которое можно было бы связать с переходом фосфора в газовую фазу. В связи с этим дальнейший анализ поведения фосфора будем проводить, исходя из условия, что фосфор перераспределяется только в системе «металл – шлак». Проанализируем зависимости коэффициента распределения фосфора от основных параметров плавки, влияющих на процесс дефосфорации.

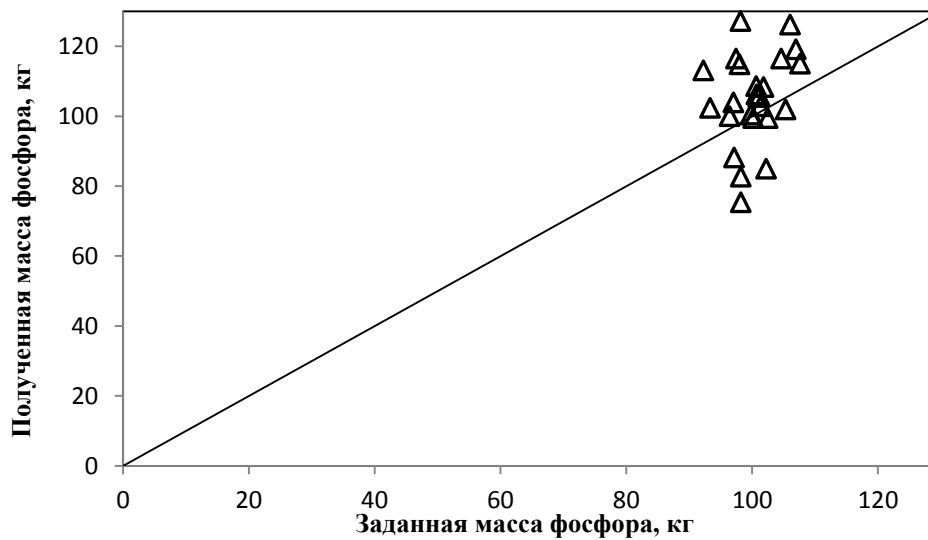


Рисунок 5.3 – Балансовое соотношение между массами заданного и полученного на плавке в ДСП-220 фосфора при условии, что он распределяется между металлом и шлаком и не удаляется в газовую фазу

На рисунке 5.4 показана зависимость содержания оксида фосфора в шлаке перед выпуском из ДСП от доли ГБЖ в шихте. Из рисунка 5.4 видно, что содержание оксида фосфора в шлаке перед выпуском из ДСП практически не зависит от доли ГБЖ в шихте. Если принять что содержание фосфора в ломе остается таким же, как при плавке низкофосфористых окатышей и ГБЖ (0,036%), то проблема должна состоять в нестабильности процесса дефосфорации.

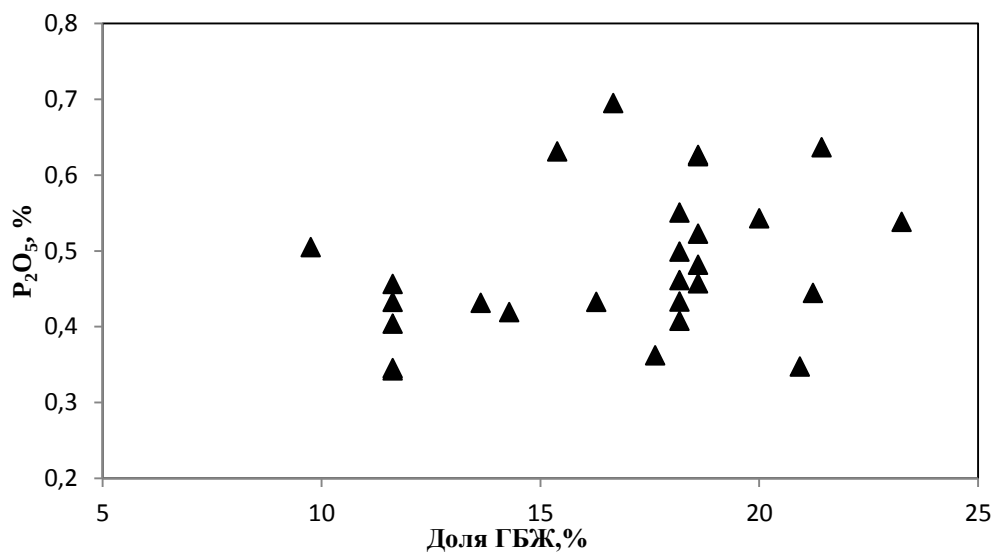


Рисунок 5.4– Содержание оксида фосфора в шлаке перед выпуском из ДСП в зависимости от доли ГБЖ в шихте

5.2 Анализ процесса дефосфорации при плавлении ГБЖ с низким содержанием фосфора

График зависимости фактического коэффициента распределения фосфора $L_{\text{ф}}$ от доли ГБЖ в шихте (рисунок 5.5) показывает, что при увеличении доли ГБЖ от 0 до 10 % коэффициент распределения фосфора снижается со 100 до примерно 20 и далее практически не меняется. При этом разброс значений $L_{\text{ф}}$ остаётся достаточно большим. Это подтверждает, что распределение фосфора между металлом и шлаком весьма нестабильно. Действительно величина $L_{\text{факт}}$ колеблется от 5 до 30 при практически одной и той же доле ГБЖ (18%). То есть коэффициент распределения фосфора не является даже кажущейся константой, так как $L_{\text{факт}}$ изменяется в 5 раз. Это делает необходимым поиск комплексного инварианта (характеристики), который учитывал бы влияние основных факторов плавки (состав шлака, металла, основность и температура)

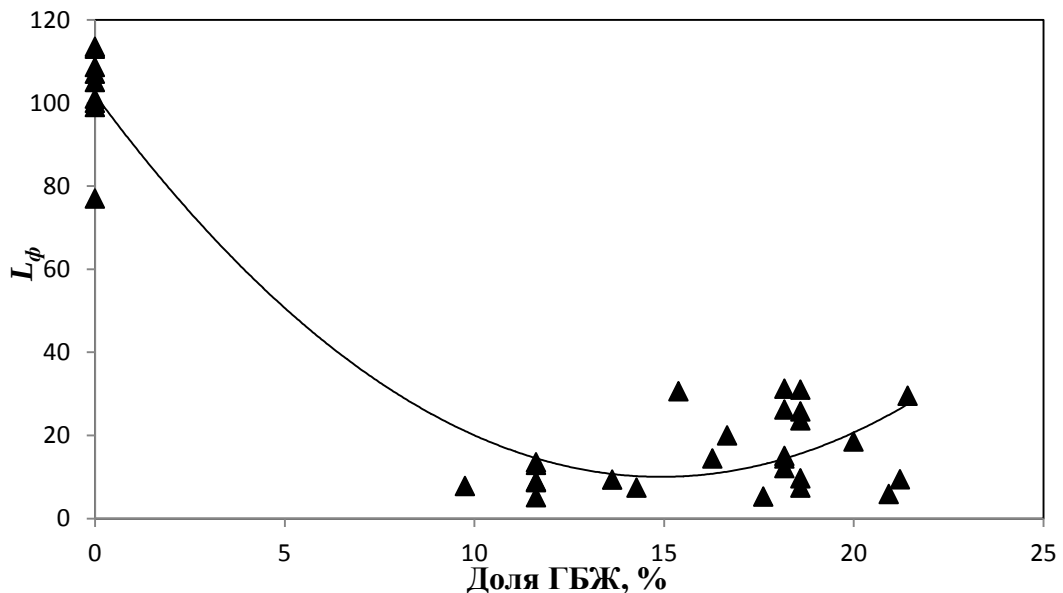


Рисунок 5.5— Фактический коэффициент распределения фосфора в зависимости от доли ГБЖ в шихте

Одним из таких инвариантов может быть равновесный коэффициент распределения фосфора между металлом и шлаком. Как показано в главе 3 эта величина зависит от окисленности, основности и температуры. На рисунке 5.6 представлена зависимость равновесного коэффициента распределения фосфора от доли ГБЖ в шихте, рассчитанная по уравнению 3.10 - 3.14 главы 3

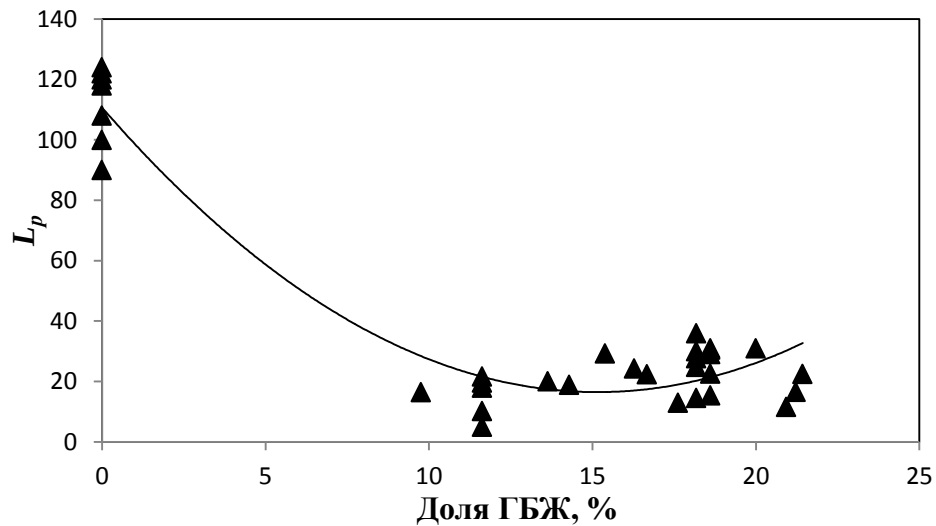


Рисунок 5.6 – Равновесный коэффициент распределения фосфора в зависимости от доли ГБЖ в шихте

Из рисунка 5.6 видно, что величина $L_{\text{равн}}$ снижается при введении ГБЖ в состав шихты и варьирует от 5 до 40 то есть почти на порядок. Это означает, что реальный процесс плавки и дефосфорации низкофосфористых ГБЖ нестабилен и протекает неоптимальном режиме. В этом случае устойчивым фактором управления концентрацией фосфора остается разбавление фосфора за счет присадки низкофосфористого ГБЖ. Химизм процесса из рисунка 5.6 не проявляется. Отметим, тем не менее, что в первом приближении наблюдается определенная корреляция между фактическими и равновесными значениями коэффициента распределения фосфора (рисунок 5.7).

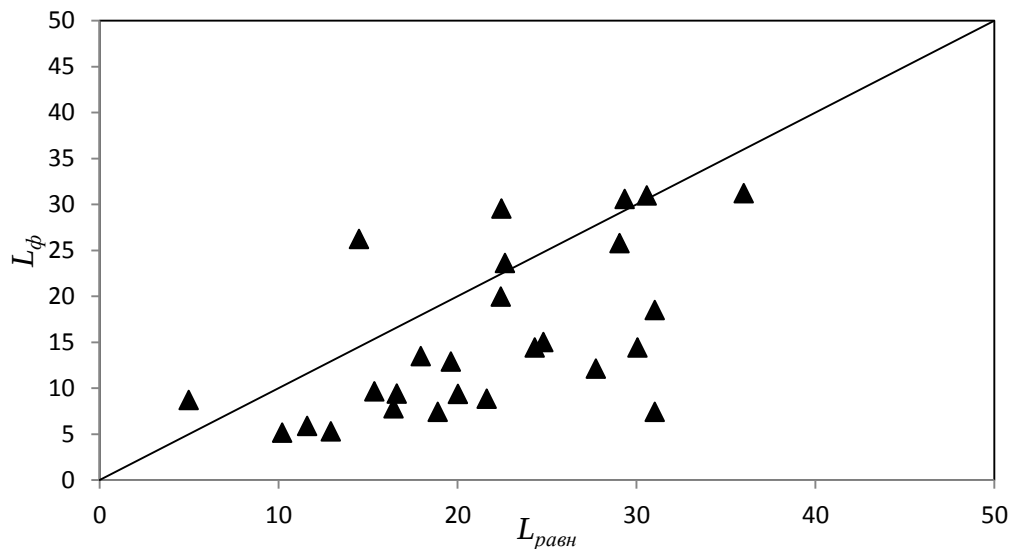


Рисунок 5.7– Соотношение между фактическими и равновесными значениями коэффициентов распределения фосфора

Отношение фактического значения к равновесному в определенной степени характеризует степень достижения равновесия реакции дефосфорации ($2,5\text{FeO}_{(\text{ж})} + [\text{P}] = \text{PO}_{2,5} + \text{Fe}_{(\text{ж})}$). Это отношение в зависимости от доли ГБЖ представлено на рисунке 5.8.

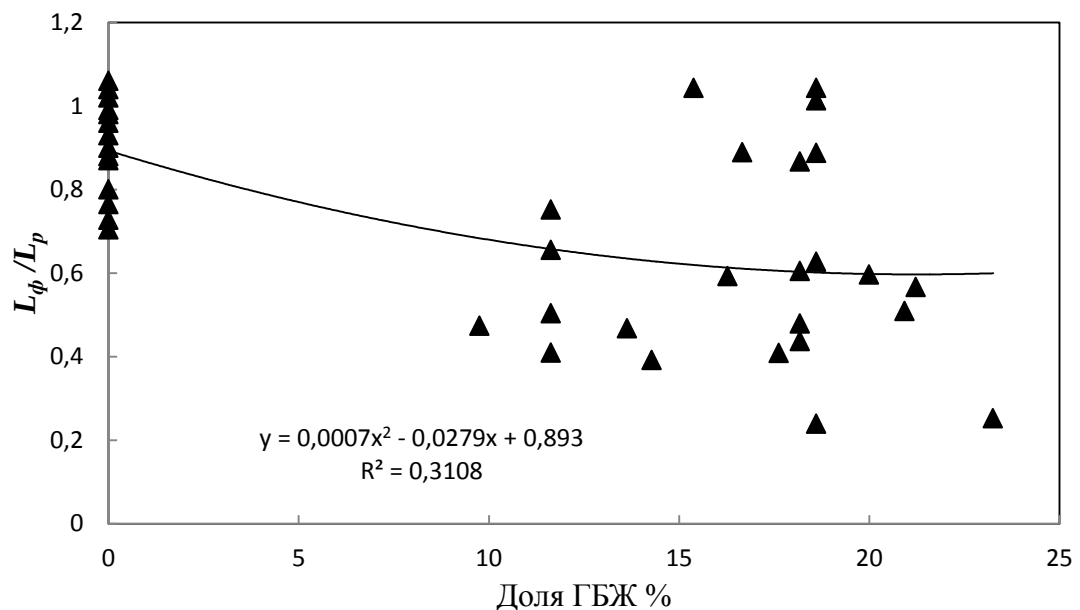


Рисунок 5.8 – Зависимость степени достижения равновесия реакции дефосфорации (5.7) от доли ГБЖ в шихте

Из рисунка 5.8 видно, что при плавке лома степень достижения равновесия L_{ϕ}/L_p близка к единице, то есть в этом случае процесс дефосфорации достаточно близок к равновесию. Это классический вариант описания процесса дефосфорации [55], при котором процессы рефосфорации, происходящие в той или иной форме, не учитываются. Видно, что применительно к лому степень достижения равновесия является не просто высокой величиной, но и обладает достаточной стабильностью. Этого нельзя сказать применительно к плавке шихты с использованием ГБЖ, загружаемого в корзину. Видно, что в этом случае степень достижения равновесия L_{ϕ}/L_p колеблется в интервале от 0,2 до 1,0. Рисунок 5.8 в очередной раз показывает, что процесс дефосфорации крайне нестабилен в данном случае.

Дефосфорация металла протекает за счет того, что фосфор переходит из металла в шлак. В связи с этим представляет интерес изучить зависимость кратности шлака от содержания ГБЖ в шихте (рисунок 5.9). Массу шлака оценивали по массе загруженной в печь извести уравнение (3.4).

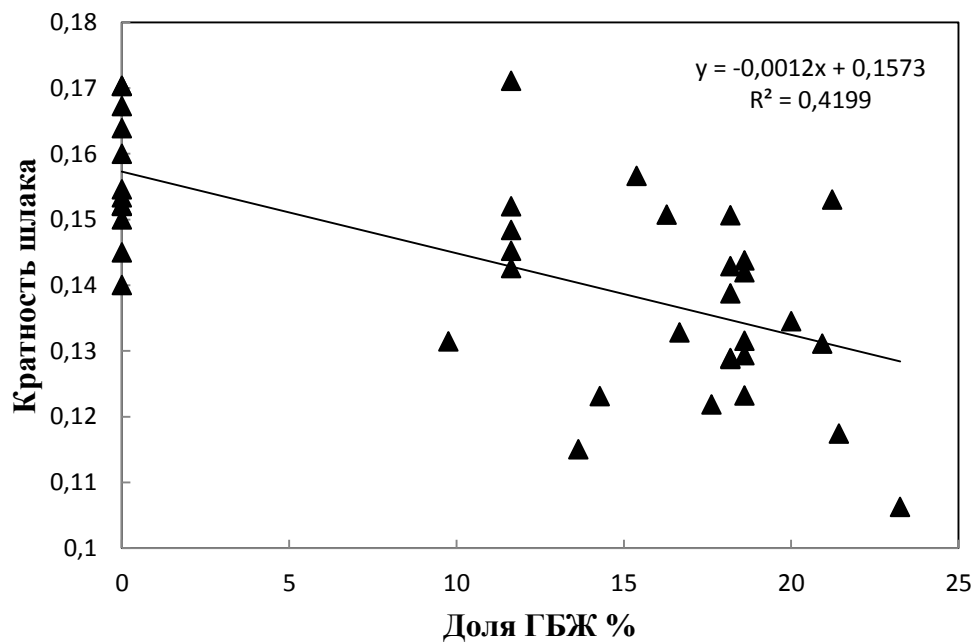


Рисунок 5.9– Зависимость кратности шлака от доли ГБЖ в шихте

Как видно из рисунка 5.9, действующая на предприятии EZZ Flat Steel технология характеризуется снижением кратности шлака. Эта зависимость отличается от обычно наблюдаемых закономерностей (глава 3). Очевидно, технологи завода для получения требуемого содержания фосфора делают основную ставку на разбавление лома чистым по фосфору ГБЖ, а не на развитие дефосфорации шлаком. В связи с этим целесообразно оценить возможности действующей технологии с целью ее усовершенствования. Ясно, что необходимо проанализировать влияние состава шлака, металла и температуры на фактическую величину коэффициента распределения фосфора, а затем дать найденным зависимостям термодинамическую трактовку. Конечной целью такого анализа является разработка технологических рекомендаций, внедрение которых должно обеспечить пониженную и стабильную концентрацию фосфора в полупродукте.

На рисунке 5.10 изображена зависимость фактического коэффициента распределения фосфора от кратности шлака. Видно, что фактический коэффициент распределения фосфора не зависит от кратности шлака. Это может быть связано с разным химическим составом шлака.

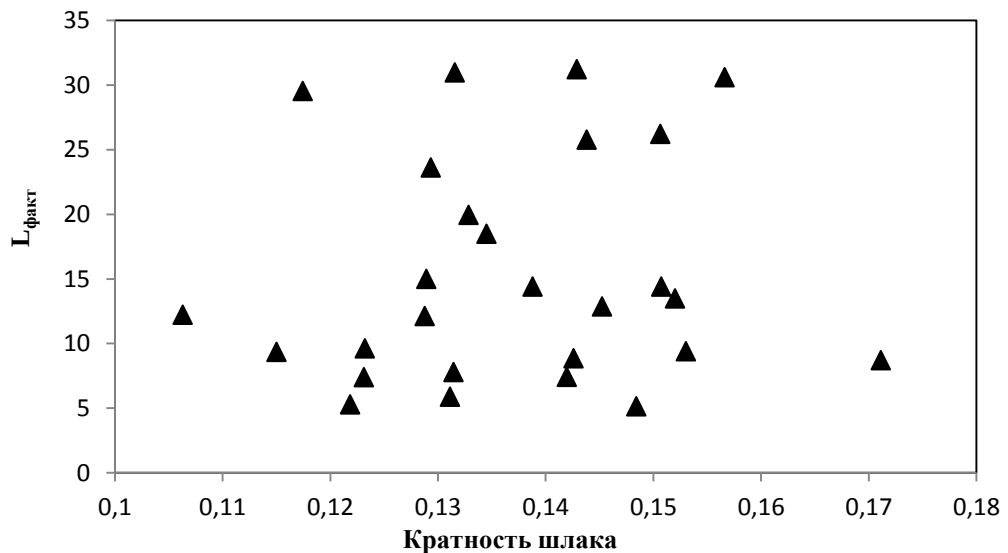


Рисунок 5.10 – Зависимость фактического коэффициента распределения фосфора от кратности шлака

Как видно из рисунка 5.11 значение $L_{\text{факт}}$ зависит от содержания монооксида железа в шлаке. С повышением концентрации FeO в шлаке коэффициент распределения фосфора растет, что отвечает общему представлению о факторах дефосфорации металла шлаком и подтверждается расчетами равновесного коэффициента распределения фосфора (соответствующий график приведен на рисунке 5.12). Отметим, что фактическое содержание FeO в шлаке зависит от концентрации углерода в ванне (рисунок 5.13). Шлак при этом является сильно окислительным. Это следует из того, что экспериментальные точки лежат достаточно высоко над кривой на графике, показывающей зависимость равновесного содержания FeO в шлаке от концентрации углерода в металле.

Тот же известный характер носит зависимость фактического коэффициента распределения фосфора от основности шлака (рисунок 5.14). Равновесные данные рисунка 5.15, на котором представлены результаты расчета равновесного коэффициента L , подтверждают зависимости на рисунке 5.14.

Согласно общим представлениям величина $L_{\text{факт}}$ должна понижаться с повышением температуры, однако, из данных, представленных на рисунке 5.16, это не следует. Видно, что фактический коэффициент распределения фосфора не зависит от температуры.

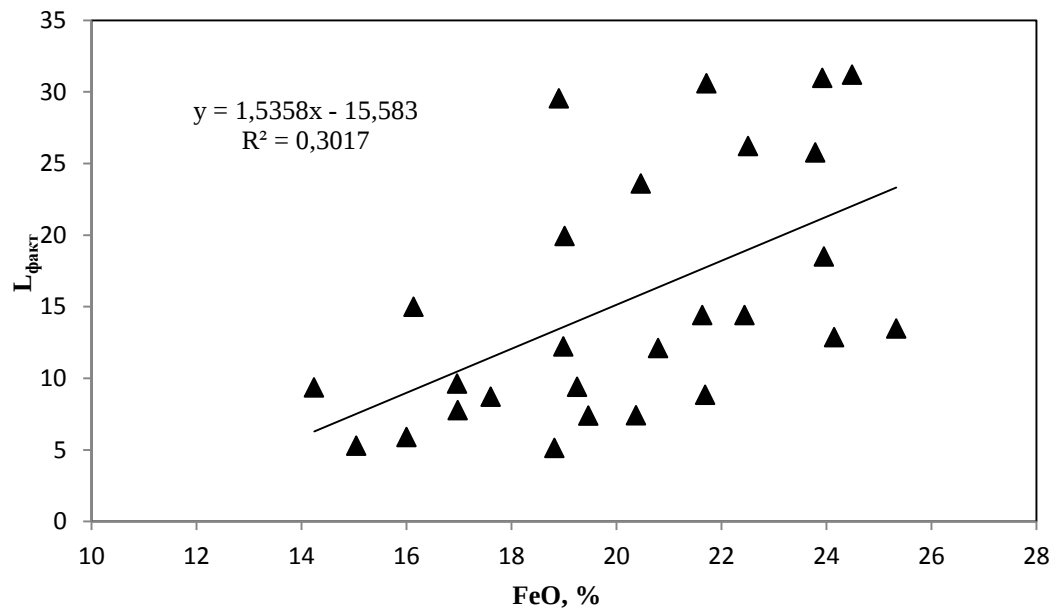


Рисунок 5.11 – Зависимость фактического коэффициента распределения фосфора от содержания монооксида железа в шлаке

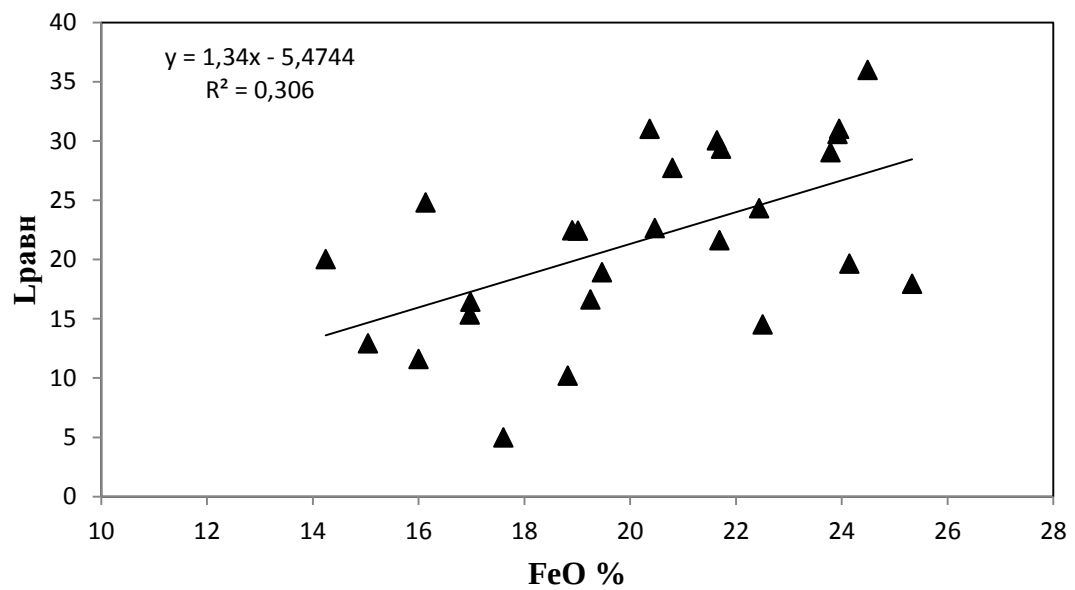


Рисунок 5.12 – Равновесный коэффициент распределения фосфора в зависимости от содержания оксида железа в шлаке

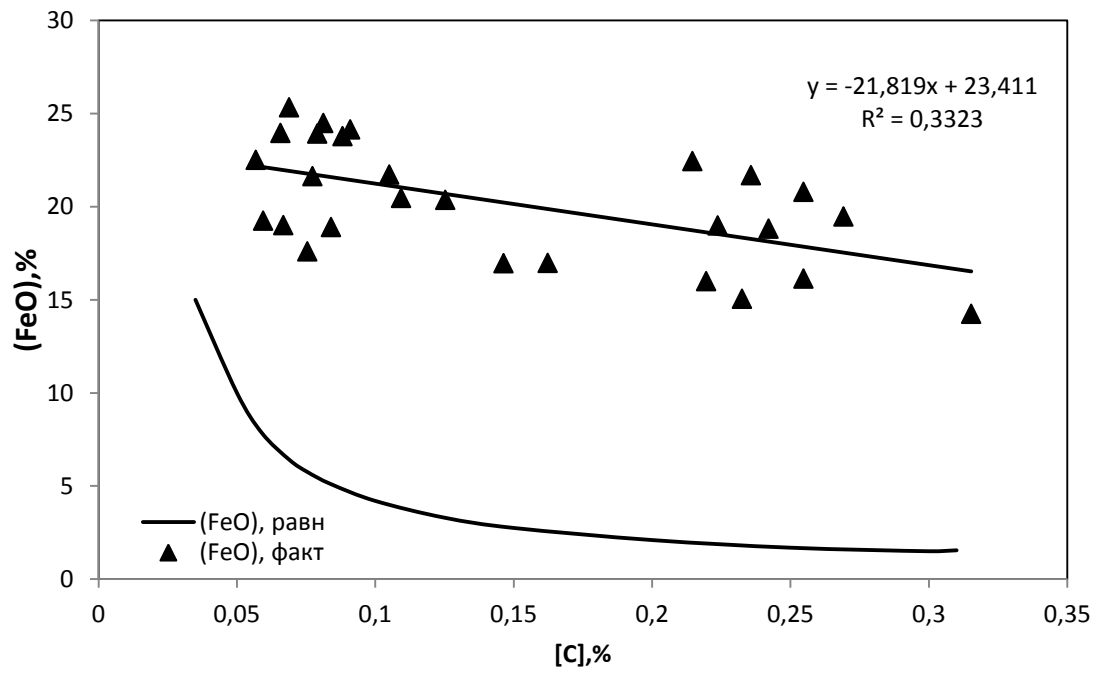


Рисунок 5.13 – Зависимость содержания оксида железа в шлаке от концентрации углерода в полупродукте

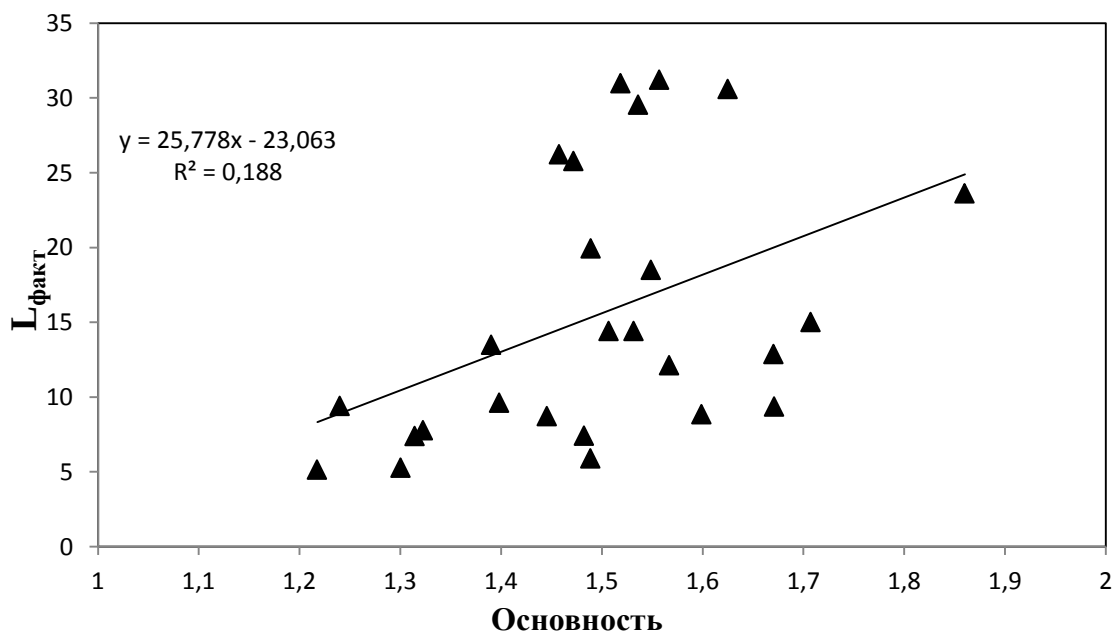


Рисунок 5.14 – Зависимость фактического коэффициента распределения фосфора от основности шлака

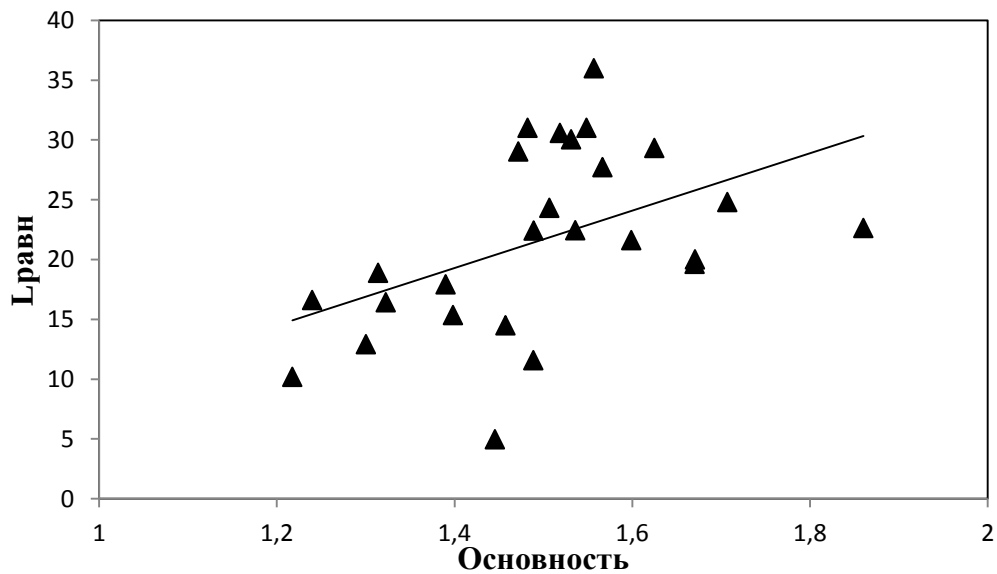


Рисунок 5.15 – Зависимость равновесного коэффициента распределения фосфора от основности шлака

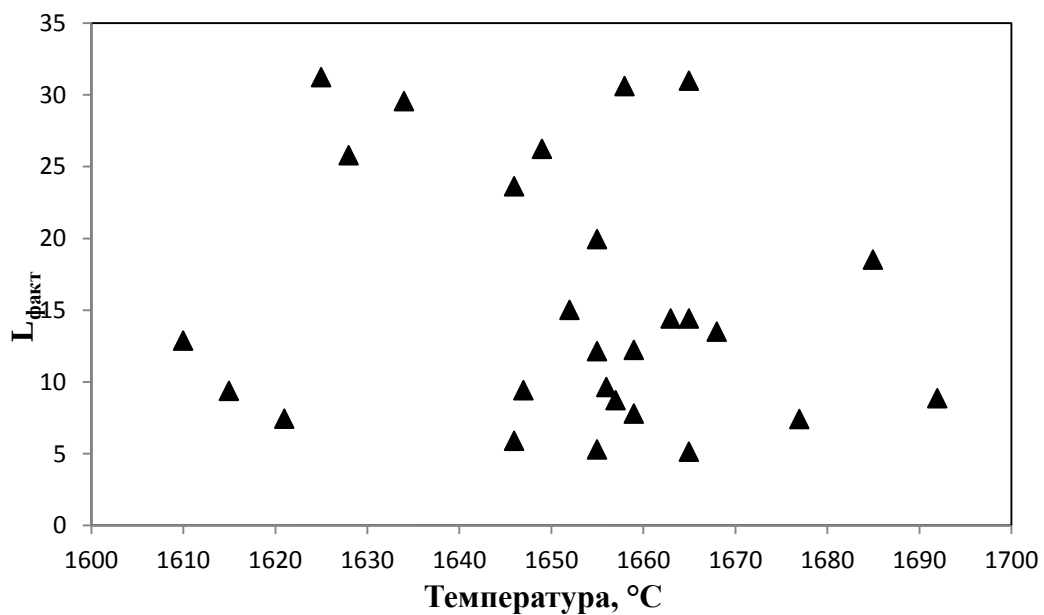


Рисунок 5.16 – Зависимость фактического коэффициента распределения фосфора от температуры ванны

В главе 3 было показано значительное влияние содержания углерода в ванне на концентрацию фосфора в металле и на значение $L_{факт}$. Из рисунка 5.18 видно, что и в случае плавки низкофосфористого горячебрикетированного железа эта закономерность соблюдается – с повышением концентрации углерода в ванне величина $L_{факт}$ снижается. В то же время из рисунков 5.17 и других приведённых зависимостей нельзя сделать выводы о химизме (механизме) процесса дефосфорации в присутствии углерода в ванне печи и об оптимальной концентрации углерода, которая будет обеспечивать максимальное удаление фосфора.

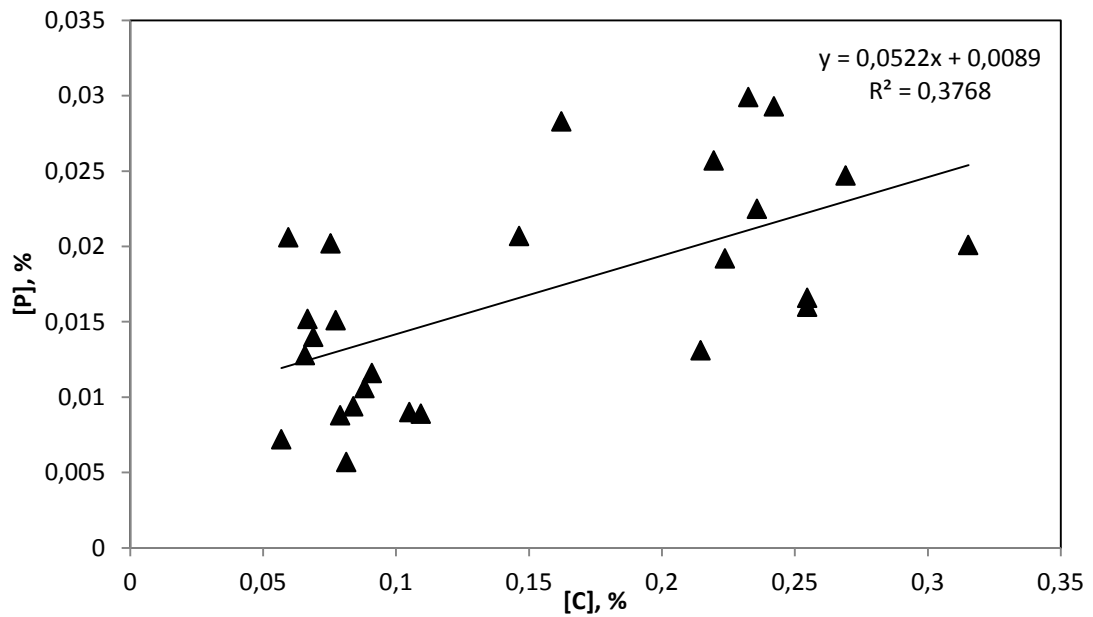


Рисунок 5.17 – Зависимость содержания фосфора от содержания углерода в полупродукте

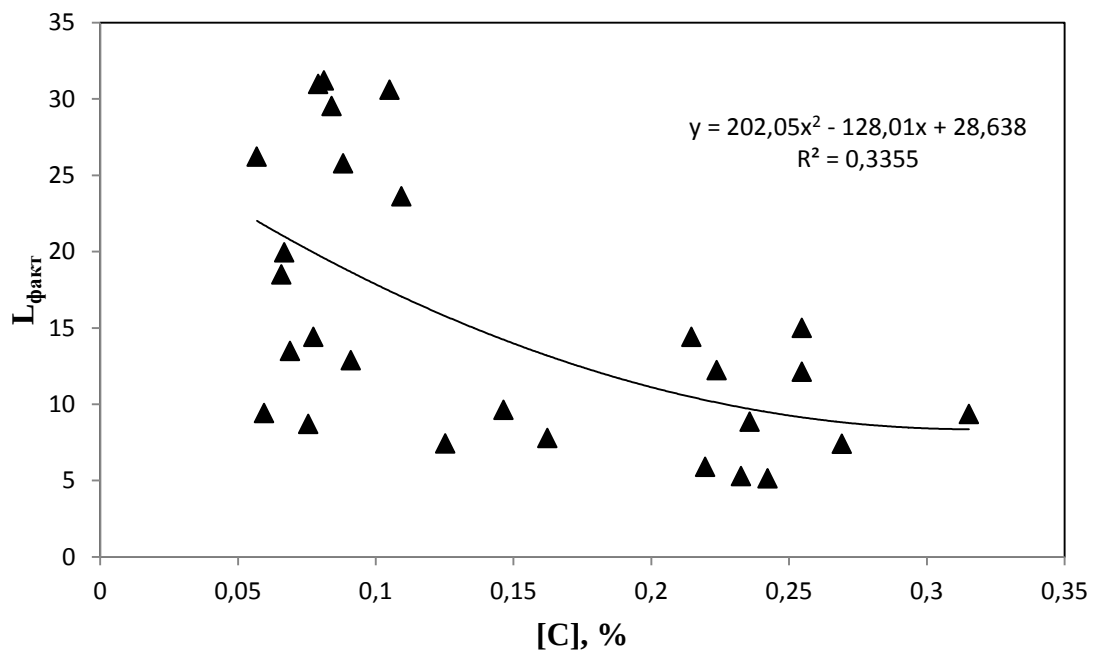


Рисунок 5.18– Зависимость фактического коэффициента распределения фосфора от концентрации углерода

Для решения этой задачи целесообразно рассмотреть движущие силы возможных реакций, протекающих в системе «металл – шлак – газовая фаза». В рамках предложенной схемы процесса дефосфорации при плавке металлизированного сырья (глава 3) будем использовать реакции окисления оксидом железа FeO фосфора (3.8), углерода (3.39) и реакции рефосфорации (3.22). Оценим изменение энергии Гиббса при протекании этих реакций до равновесия в зависимости от концентрации углерода. Для фактических концентраций

компонентов металла и шлака, давления CO 1,03 атм по уравнению изотермы Вант-Гоффа рассчитано изменение энергии Гиббса для каждой из реакций (3.8), (3.39) и (3.22) (глава 3) по уравнениям (3.38), (3.40) и (3.41), соответственно. Остальные допущения те же, что и в главе 3.

Полученные значения энергии Гиббса при протекании реакций окисления оксидом железа FeO фосфора, углерода и реакции рефосфорации представлены на рисунке 5.19.

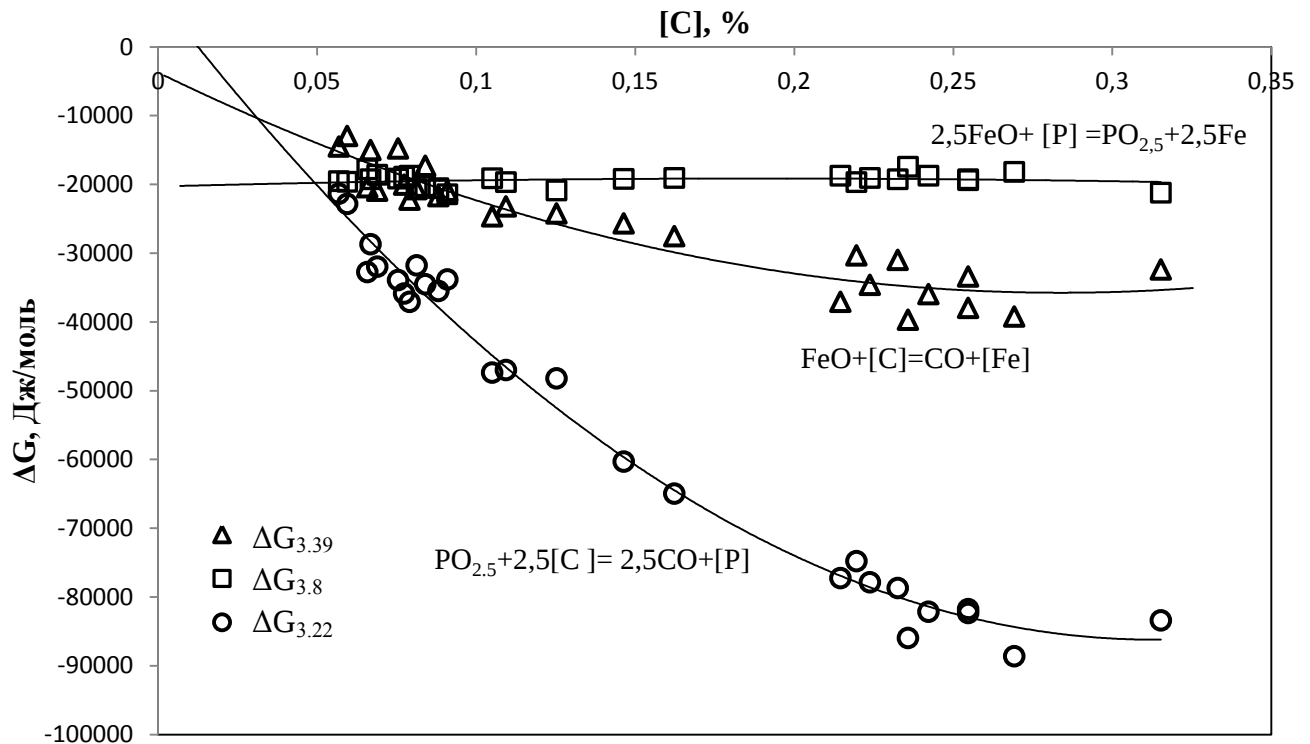


Рисунок 5.19- Изменение энергии Гиббса реакций дефосфорации, обезуглероживания и рефосфорации в зависимости от концентрации углерода в ванне ДСП. Точками на графике показаны результаты расчёта ΔG для каждой отдельной плавки

Из рисунка 5.19 видно, что при концентрации углерода в ванне ДСП выше 0,08% дефосфорация будет затруднена, так как будет развиваться реакция окисления углерода оксидами железа. Следует отметить, что изменения энергии Гиббса реакций дефосфорации и окисления углерода относительно близки, поэтому эти реакции протекают, скорее всего, параллельно. Совсем другая ситуация наблюдается при сравнении ΔG реакций дефосфорации и рефосфорации. Начиная с концентрации углерода 0,045% величина $\Delta G_{3,22}$ реакции рефосфорации становится более отрицательной, чем $\Delta G_{3,8}$ реакции дефосфорации, то есть, начиная с этой концентрации и выше, термодинамически возможно протекание процесса рефосфорации. Видно, что при концентрации углерода порядка 0,2% процесс дефосфорации будет практически подавлен, так как $\Delta G_{3,8} = -20000$, а $\Delta G_{3,22} = -75000$ Дж/моль. Этот

теоретический вывод вполне отвечает экспериментальным наблюдаемым результатам как в главе 3, так и в главе 5. Эти выводы необходимо учитывать при разработке технологии плавки и дефосфорации металлизированного сырья с пониженным содержанием фосфора.

На рисунке 5.20 представлена зависимость концентрации углерода в полупродукте от общего расхода кислорода. Из рисунка следует, что наблюдается связь между концентрацией углерода в полупродукте и общим расходом кислорода. Видно, что с повышением расхода кислорода концентрация углерода в полупродукте понижается. В то же время зависимость эта характеризуется большим разбросом экспериментальных точек. Для выяснения причин такого разброса было построена зависимость общей массы углерода $m_{C,\Sigma}$ введенного в печь от расчётного расхода кислорода $V_{O_2,C}$, идущего на окисление углерода (рисунок 5.21). Величина $m_{C,\Sigma}$ включает в себе углерод, поступающий в ванну из лома $m_{C,лом}$, ГБЖ- $m_{C,ГБЖ}$, кускового кокса $m_{C,кокс}$ и порошка кокса $m_{C,фурм}$, подаваемого через фурмы для вспенивания шлака и углерод болота $m_{C,болото}$:

$$m_{C,\Sigma} = m_{C,лом} + m_{C,ГБЖ} + m_{C,\Sigma кокс} + m_{C,\Sigma фурм} + m_{C,болото}; \quad (5.4)$$

Массу углерода, поступившего с ломом, вычислим по формуле:

$$m_{C,лом} = \frac{m_{лом}}{100\%} \cdot C_{лом}, \quad (5.5)$$

где $m_{лом}$ - масса лома в шихте, кг;

$C_{лом} = 0,20\%$ - содержание углерода в ломе, %;

Массу углерода, внесённого с ГБЖ, определим по формуле:

$$m_{C,ГБЖ} = \frac{m_{ГБЖ}}{100\%} \cdot C_{ГБЖ}, \quad (5.6)$$

где $m_{ГБЖ}$ - масса горячебрикетированного железа, кг;

$C_{ГБЖ} = 1,67\%$ - содержание углерода в ГБЖ, %;

Массу углерода, внесённого с коксом, определим по формуле:

$$m_{C,кокс} = \frac{m_{кокс}}{100\%} \cdot C_{кокс}, \quad (5.7)$$

где $m_{кокс}$ - масса кокса в шихте, кг;

$C_{кокс} = 90\%$ - содержание углерода в коксе, %;

Массу углерода, внесённого с порошком кокса, определим по формуле:

$$m_{C,порошок} = \frac{m_{порошок}}{100\%} \cdot C_{порошок} \quad (5.8)$$

где $m_{\text{порошок}}$ - масса порошка в шихте, кг;

$C_{\text{порошок}} = 90\%$ - содержание углерода в порошке кокса, %;

Массу углерода, внесённого с болотом, определим по формуле:

$$m_{C, \text{болото}} = \frac{m_{\text{болото}}}{100\%} \cdot C_{\text{болото}} \quad (5.9)$$

где $m_{\text{болото}}$ - масса остатка металла от предыдущей плавки, кг;

$C_{\text{болото}} = 0,0148\%$ - среднее содержание углерода в болоте, %;

Общий расход кислорода, поступившего в печь $V_{O_2, \Sigma}$, кислород, пошедший на окисление углерода $V_{O_2, C}$, окисление железа до (FeO) - $V_{O_2, FeO}$ и кислород, поглощённый ванной из атмосферы печи - $V_{O_2, \text{подсос}}$ связаны соотношением:

$$V_{O_2, C} = V_{O_2, \Sigma} + V_{O_2, \text{подсос}} - V_{O_2, FeO}. \quad (5.10)$$

Объём кислорода $V_{O_2, FeO}$ вычисляли по уравнению

$$V_{O_2, FeO} = \frac{m_{\text{шлак}} \cdot (\%FeO)}{100\%} \cdot \frac{11,2}{72}, \quad (5.11)$$

где $m_{\text{шлак}}$ - масса шлака на каждой отдельной плавке, кг;

(%FeO) – содержания оксида железа в шлаке;

72- молярная масса FeO;

11,2- половина объёма одного киломоля кислорода.

Массу шлака определяли по формуле (3.4) в главе 3

Величина $V_{O_2, \text{подсос}}$ – объём кислорода, поступающего из атмосферы печи в металл.

По данным [74] средний уровень подсосов кислорода из атмосферы можно оценить величиной 5 м^3 на тонну металла.

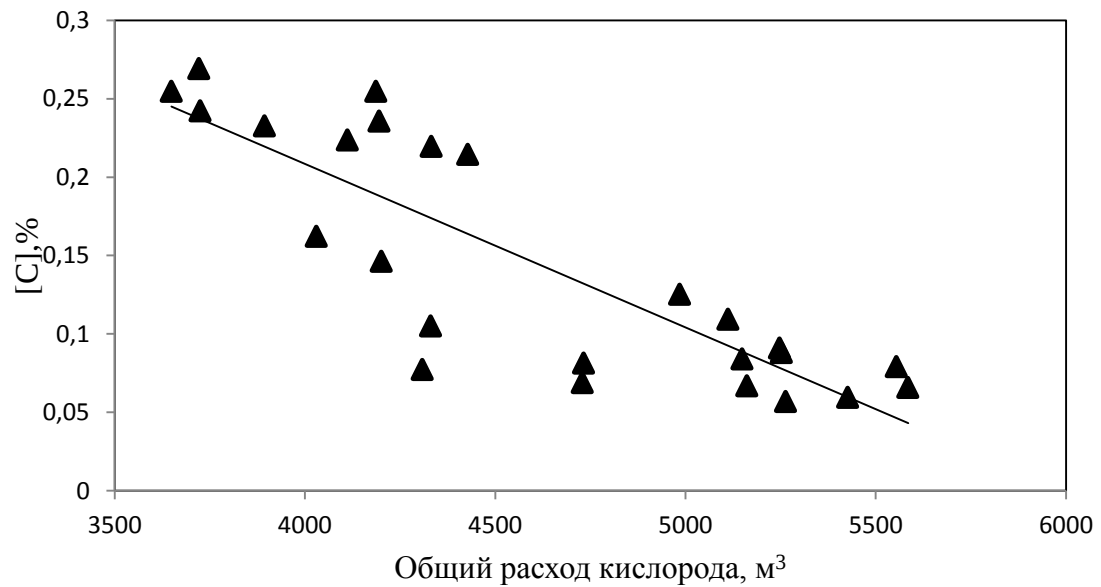


Рисунок 5.20 – Зависимость концентрации углерода в полупродукте от общего расхода кислорода

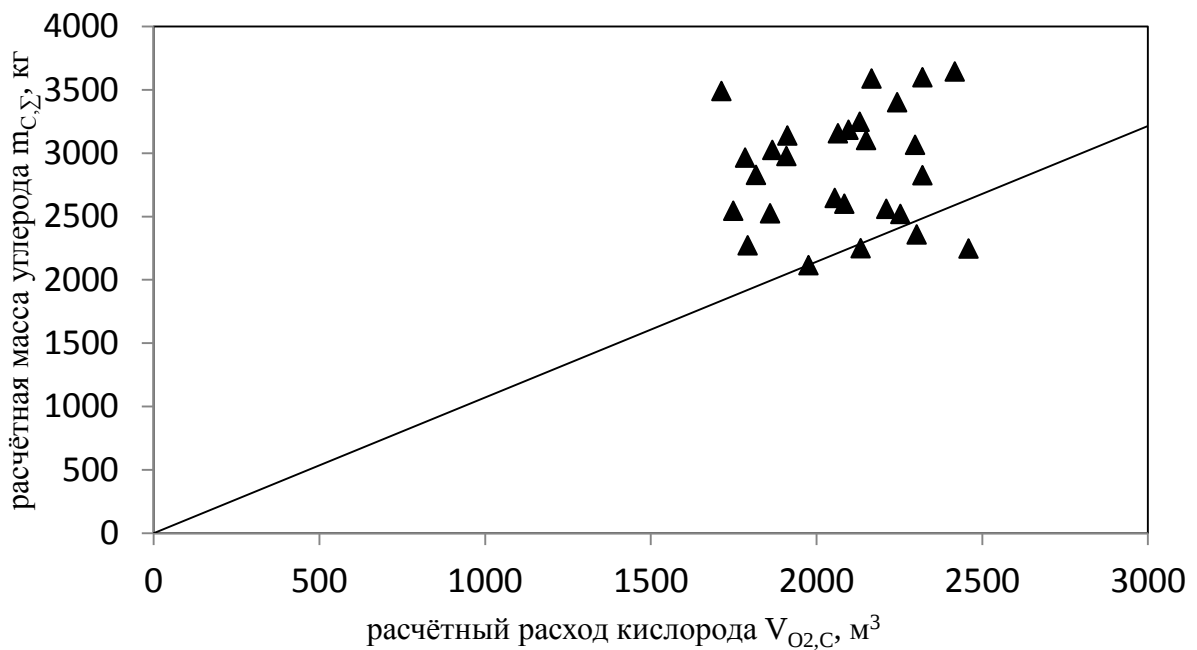


Рисунок 5.21– Зависимость общей расчётной массы углерода $m_{C,\Sigma}$, поступающего в печь, от расчётного расхода кислорода $V_{O_2,C}$, идущего на окисление углерода. Линия отвечает стехиометрии образования CO

Из рисунка 5.21 следует, что значительный разброс точек может быть объяснён тем, что углерод из разных источников (лом, ГБЖ, кусковый кокс, порошок кокса) поступает в избытке относительно количества кислорода $V_{O_2,C}$, идущего на окисление углерода. Кроме того, масса углерода загруженного в печь, также характеризуется большими отклонениями от линии

стехиометрии CO: до 1000 - 1500 кг, что при 100 % усвоении углерода отвечает 0,45 - 0,68 % углерода в металле. Ясно, что усвоение углерода не 100 %, а ниже, но тем не менее эти цифры говорят о том, что концентрация углерода в полупродукте может очень сильно колебаться и в соответствии с этим содержание фосфора в полупродукте также должно быть нестабильным. Это хорошо видно из рисунка 5.1.

5.3 Оценка возможности замены низкофосфористого ГБЖ на высокофосфористое

Из вышеизложенного анализа технологии (главы 3 и 5) следует, что получить стабильное и низкое содержание фосфора в полупродукте можно, если использовать принципы технологии выплавки стали в дуговой печи с использованием металлизированного сырья, состоящие в том, чтобы в полупродукте получать концентрацию углерода – ниже 0,045 % и соответственно низкие концентрации фосфора. При этом в период рафинирования необходимо использовать минимальное количество кокса или не использовать его вообще. Полученный таким образом низкоуглеродистый низкофосфористый полупродукт можно выпускать в ковш, где в ходе выпуска производится науглероживание металла порошком коксом и углеродистыми ферросплавами до нижнего предела по содержанию углерода в стали. Отметим, что примерно таким образом плавят стали с различным содержанием углерода, включая средние и высокоуглеродистые стали.

В связи с этим представляется целесообразным в условиях предприятия EZZ Flat Steel использовать такую технологию не только при производстве низкоуглеродистой стали (Flat Steel), но и при получении среднеуглеродистой стали строительного сортамента. В этом случае в ДСП можно будет получать стабильно низкие концентрации фосфора в полупродукте и дорогостоящие низкофосфористые ГБЖ (0,012 % Р) заменить на более дешёвые ГБЖ с повышенным содержанием фосфора (0,061 %). Это может оказаться и технологически, и экономически целесообразным. Проведём расчёт целесообразности перехода на такую технологию с использованием высокофосфористого ГБЖ.

Содержание фосфора в шихте определяется уравнением:

$$[P]_{\text{шихты}} = Z_{\text{лом}} \cdot [P]_{\text{лом}} + Z_{\text{ГБЖ}} \cdot [P]_{\text{ГБЖ}}, \quad (5.12)$$

где $Z_{\text{лом}}$, $Z_{\text{ГБЖ}}$ – доля лома и ГБЖ в шихте соответственно;

$[P]_{\text{лом}}$, $[P]_{\text{ГБЖ}}$ – содержание фосфора в ломе.

При $[P]_{\text{лом}} = 0,036 \%$ и $[P]_{\text{ГБЖ}} = 0,061 \%$, $Z_{\text{лом}} = 0,75$, $Z_{\text{ГБЖ}} = 0,25$ получим

$$[P]_{\text{шихты}} = 0,036 \cdot 0,75 + 0,061 \cdot 0,25 = 0,042\%$$

Тогда концентрацию фосфора в полупродукте можно вычислить по уравнению

$$[P]_{\text{полупродукт}} = \frac{[P]_{\text{известы}} + \lambda_{\text{факт}} \cdot (P)_n}{1 + \lambda_{\text{факт}} \cdot L_{\text{факт}}} \quad (5.13)$$

где $\lambda_{\text{факт}}$ - фактическая кратность шлака;

$L_{\text{факт}}$ - фактический коэффициент распределения фосфора между металлом и шлаком.

Начальное содержание фосфора в шлаке $(P)_n$ примем, ориентируясь на концентрацию фосфора в извести- 0,04%. Содержание CaO в шлаке примем равным 34%. Тогда, при условии, что фосфор вносит только известь, начальная расчётная концентрация фосфора в шлаке будет равна:

$$(P)_n = 0,04\% \cdot \frac{(\%CaO)}{100\%} = 0,0136\% \quad (5.14)$$

Примем $\lambda_{\text{факт}} = 0,16$ и $L_{\text{факт}} = 30$, тогда концентрация фосфора в полупродукте рассчитанная по формуле (5.13) будет равна 0,008%.

Это можно назвать оптимистической оценкой ситуации. Более осторожная оценка $[P]_{\text{полупродукт}}$, отвечающая минимальному значению $\lambda_{\text{факт}} = 0,13$ и максимальному $(P)_n = 0,04\%$, которая получается, если условно принять, что шлак состоит только из извести, даёт значение $[P]_{\text{полупродукт}} = 0,0096\%$. Это значение близко к цифре 0,008%.

Если принять, что всегда будет обеспечиваться значение $L_{\text{факт}} = 20$ и выше, $\lambda_{\text{факт}} = 0,13$, $(P)_n = 0,04\%$, то есть принять наиболее пессимистическую оценку условий дефосфорации, то $[P]_{\text{полупродукт}} = 0,013\%$.

В стали, выплавляемой по анализируемой технологии, верхний допустимый предел по содержанию фосфора составляет 0,03% (таблица 5.1). Это означает, что эффективность данной технологии выплавки стали с использованием металлизированного сырья можно повысить за счет замены низкофосфористых горячебрикетированных брикетов высокофосфористыми и оптимизации процессов дефосфорации за счёт обезуглероживания полупродукта до более низкой концентрации углерода ниже 0,045% с последующим науглероживанием металла порошком кокса и высокоуглеродистыми ферросплавами в ковше на выпуске из печи.

Выводы по главе 5

Выполнен анализ технологии выплавки строительной стали с использованием в шихте лома и до 25% горячебрикетированного железа 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 идет период рафинирования, в ходе которого нагревать металла и скачивать шлака. При использовании этой технологии наблюдается большой разброс концентраций фосфора в полупродукте: от 0,005 до 0,03 %.

Для каждой плавки сделаны балансы по фосфору. Показано, что фосфор распределяется между металлом и шлаком и практически не удаляется в газовую фазу. Погрешность баланса не превышает $\pm 20 \dots 25$ %. Поэтому анализ дефосфорации может быть проведен в системе металл-шлак.

Фактический коэффициент распределения фосфора растет с увеличением концентрации FeO в шлаке, ростом основности шлака, снижением концентрации углерода в полупродукте.

Значение фактического и равновесного коэффициентов распределения фосфора колеблется от 5 до 30 и выше при практически одной и той же доле ГБЖ (18 %). Это делает необходимым поиск механизма (химизма) процесса, который учитывал бы влияние всех основных факторов плавки.

Термодинамическим анализом уравнения изотермы химических реакций показано, что, начиная с концентрации углерода 0,045 % и выше возможно протекание процесса рефосфорации. Этот вывод отвечает теоретическим и экспериментальным результатам, полученным в главе 3 для плавки стали с использованием высокофосфористого металлизированного сырья.

Эффективность данной технологии выплавки стали с использованием металлизированного сырья можно повысить за счет замены дорогостоящих низкофосфористых горячебрикетированных брикетов более дешёвыми высокофосфористыми и оптимизации процессов дефосфорации за счёт обезуглероживания полупродукта до более низкой концентрации углерода - ниже 0,045 % - с последующим науглероживанием металла порошком кокса и высокоуглеродистыми ферросплавами в ковше на выпуске из печи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. 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 содержанием фосфора 0,012 и 0,061%. Анализ поведения фосфора базировался на данных для 208 плавов. Из сравнения экспериментальных и равновесных данных следует, что реакция $[P] + 2,5(FeO) = (PO_{2,5}) + Fe$ является ведущей, обеспечивающей дефосфорацию, а реакция рефосфорации $(PO_{2,5}) + 2,5[C] = [P] + 2,5CO$ 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 металлизированного сырья с повышенным содержанием фосфора (0,061 %) в шихте от 10 до 63 % приводит к возрастанию концентрации фосфора в полупродукте 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_f/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 металлизированных 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 высокомоощной дуговой печи ДСП-220 с использованием металлизированного сырья с повышенным до 0,061% содержанием фосфора. Технология предполагает применение при непрерывной загрузке только металлизированных 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 плавов. 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%. Шихту загружают тремя корзинами, в которых находится лом и ГБЖ, соответственно (в тоннах): 80 и 20 в первой, 50 и 20 во второй, 30 и 10 в третьей корзине. Затем идёт период рафинирования, в ходе которого нагревают металл и скачивают шлак. При такой технологии наблюдается большой разброс содержаний фосфора (от 0,005 до 0,03 %), которому отвечают значительные колебания концентрации углерода в полупродукте (от 0,05 до 0,3%) и коэффициента распределения фосфора (от 5 до 30) при практически одной и той же доле ГБЖ ($\approx 18\%$). Коэффициент распределения фосфора качественно зависит от концентрации углерода в металле, основности и окисленности шлака так же, как и при плавке металлизированного 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 и получить значительный экономический эффект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jaleel Kareem Ahmad. Melting of a new carbon –free waxed sponge iron in Electric Arc Furnace (EAF) for steelmaking // International Journal of Materials Science and Applications. - 2015. - № 4. - P. 1-6.
2. Delmek G. The white book of steel // World Steel Association. - 2012. - P. 53.
3. Deependra Kashiva. Indian Sponge Iron Industry – Problems & Prospects// STEEL DIGEST. - 2012. - №10. - P. 1-32.
4. Michael D. Fenton. Mineral Commodity Profiles—Iron and Steel // Open-File Report–1254. - 2005. – P. 40.
5. VAISH A. K., SINGH S.D., GUPTA K.N. Potentialities of alternative Charge materials for the electric arc furnace // National Metallurgical Laboratory. Jamshedpur. 2012.- № 831007.
6. Скороходов В. Н., Одесский П. Д., Рудченко А. В. Строительная сталь. – М.:ЗАО Metallurgizdat, 2002.- P. 624.
7. Гуляев А. П. Металловедение. - М.: Металлургия, 1977.- 647 с.
8. Бигеев А. М., Бигеев В. А. Металлургия стали. Теория и технология плавки стали.- Магнитогорск: МГТУ, 2000.- P. 203-221.
9. Grobler F. R, Minnitt C. A. The increasing role of direct reduced iron in global steelmaking // South African Institute of Mining and Metallurgy journal.- 1999. - № 3. - P.111-116.
10. Manning Christopher P., Fruehan Richard J. The rate of the phosphorous reaction between liquid iron and slag // Metallurgical and materials transactions B. - 2013. - V. 44B. - № 2. - P 37.
11. Гудим Ю. А., Зинуров И. Ю., Киселев А. Д. Производство стали в дуговых печах. Конструкции, технология, материалы.- Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2010. – 547 с.
12. Fruehan Richard J., Manning Christopher P. Behavior of phosphorus in DRI/HBI during electric furnace steelmaking // Sponsor TBD Final Report, AISI/DOE Technology Roadmap Program, October 5. - 2001.- P. 200.
13. Химический состав железа прямого восстановления // Украинская Ассоциация Сталеплавильщиков 2012.- URL: <http://uas.su/books/srmp/61/razdel61.php> (дата обращения: 15.11.2015).
14. Starwell Trading LLC. 322 Bellarine Drive, Greenville, SC 29605, USA. starwell@starwelltrading.com (дата обращения: 15.03.2015).
15. Orinoco Iron. URL: http://www.orinoco-iron.com/oi/en_index.html (дата обращения: 10.05.2014).

16. Lee M., Trotter D., Mazzei O. The production of low phosphorus and nitrogen steels in an EAF using HBI // *Scandinavian Journal of Metallurgy*. - 2001. - V.30. - P. 286–291.
17. Smailer R.M. Phosphorous control in DRI steelmaking // ILAFA congress, Mexico City, Mexico.-June, 1983. – P. 13.
18. Янес Д. Технология производства чугуна и стали с применением железа прямого восстановления ХиЛ // *Материалы симпозиума: Метод прямого восстановления ХиЛ*. - М., 1982. - С. 1-33.
19. Салтанов А. В., Уточкин Ю. И., Смирнов Н.А. Производство железа прямого восстановления // *Электromеталлургия*. - 2012. - №10. С.19-24.
20. Bhawan Parivesh. Sponge Iron Industry// Central pollution control board, Ministry of environment & forests, Govt. of India, East Arjun Nagar, 2007.
21. Каталог продукции-окатыши URL: www.metinvest.com (дата обращения: 10.08.2015).
22. Doc: MTD 30(5066). ICS 73.060.10. Sponge iron, direct reduced iron (DRI), hot briquetted iron (HBI), cold briquetted iron (CBI) for steelmaking in induction furnace.- Bureau of Indian standards.15 Sept. 2011.
23. Monnet Group. URL: <http://www.monnetgroup.com/sponge-iron-overview.php> (дата обращения: 10.09.2015).
24. Hira Group India. URL: <http://hiragroupindia.com/products/products/sponge-iron-dri/> (дата обращения: 10.09.2015).
25. Stubbles John. Operating and environmental benefits from the production and use of hot briquetted iron // *Iron & Steel Technology*. - February 2007. – P. 34-42.
26. Daniela Dalle, Annamaria Volpatti,. High Carbon content, metallization and silicain DRI/HBI, and their influence on EAF operation and performance // *AISTech Proceedings*. – 2015. – С. 1901-1905.
27. A. E. Vilkov, N. L. Tatarkin, M. F. Vitushchenko, and S. L. Shestakov. Assessing the Metallurgical Value of Iron Ore // *Steel in Translation*, 2010.- Vol. 40. - №. 6, С. 552–557. © Allerton Press, Inc., 2010. Original Russian Text © A.E. Vilkov, N.L. Tatarkin, M.F. Vitushchenko, S.L. Shestakov, 2010, published in “*Stal*’,” 2010. - No. 6, P. 9–13.
28. Use of direct reduced iron in electric arc furnace/ URL: <http://ispatguru.com/use-of-direct-reduced-iron-in-electric-arc-furnace> (дата обращения: 08.08.2015). // MAY 8, 2013.
29. Midrex Melt Seminar// May 2001, Singapore
30. LULE R., LOPEZ F., TORRES R. Proc. ISS EF Conference, Nov. 2000. - Orlando, FL, USA.
31. Masaaki Atsushi, Hiroshi Uemura, Takashi Sakaguchi. Midrex processes // *Kobelco technology review* № 29., Dec. 2010. - P. 50-57

32. Кудрин В. А. Теория и технология производства стали: Учебник для вузов. — М.: Мир, Издательство АСТ, 2003. - 528 с.
33. Pretorius E., Oltmann H. EAF Fundamentals // Process technology group – LWB Refractories, Jeremy Jones – Nurpo Corporation. 2000.- P. 1-25.
34. Dutta S.K., Lele A. B., Pancholi N.K. Studies on direct reduced iron melting in induction furnace // Trans. Indian Inst. Met.Vol.57, №. 5, October 2004. - P. 467-473.
35. World Steel Association. Steel statistical year book // world steel Committee on Economic Studies. 2015. № 12. P.102–104.
36. Sanjay Sengupta. // Indian sponge iron industry.- Steel world. May. - 2006. - №.29. – P.7-14.
37. International Maritime Organization, Venezuela. Technical report on the safety issues on the shipment of DRI Fines // DSC 12/INF.4 19. June 2007. P.9–10.
38. Anitha Krishnan. E Shailaja Nair. Embattled Indian sponge iron sector faces illegal Iranian DRI imports // Singapore. 2 Aug 2013. P.1–3.
39. International Iron and Steel Institute. Steel statistical year book //Committee on statistics Brussels. Belgium. 1990. № 12. P.–47.
40. International Iron and Steel Institute. Steel statistical year book //Committee on Economic Studies. Brussels. 2004. № 12. P.5–13.
41. Попель С. И., Сотинков А. И., Бороненков В. Н. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1986 г. – 416 с.
42. Медовар Б. И., Ступак Л. М. Электрошлаковая плавка металлизированных окатышей // Черная металлургия. - № 5.- 1984.- 26 с.
43. Somnat Basu, Ashok Kumar Lahiri, and Seshadri Seetharaman. Phosphorus partition between liquid steel and CaO-SiO₂-P₂O₅-MgO slag containing 15 to 25 Pct FeO // Metallurgical and materials transactions B. - 2007. - V. 38B. - № 3. - P.623-630.
44. Трахимович В. И., Шалимов А. Г. Использование железа прямого восстановления при выплавке стали. -М. :Металлургия, 1982.- 248 с.
45. Fruehan Richard J. The Making Shaping and Treating of Steel.11th Edition Steelmaking and Refining Vol.2. - USA: American Society for Metals.1998. – P. 831.
46. Bhavan Manak. Indian Standard - Melting characteristics of sponge iron/ direct reduced iron (DRI)// Bureau of Indian Standards, New Delhi 110002, IS 12668:1989, (Reaffirmed 1999)
47. Pavlov Vladimir Viktorovich, Logunova Oxana Sergeevna. Charging melting materials selection procedure for EAF for work in power saving mode // World applied science journal. - V. 31. – 2014. - No. 8. - P. 1502-1507.

48. Совершенствование энерготехнологического режима выплавки стали в ДСП-150 при использовании горячебрикетированное железа в завалке с целью повышения эффективности производства: дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.16.02: защищена 25.12.2008 / Тимофеев Евгений Станиславович. – М., 2007. – 129 с.

49. Meraikib Mohammed. Effects of Sponge iron on the Electric Arc Furnace Operation // ISIJ International. - Vol. 33. – 1993. - No. 11. - P. 1174-1 181.

50. Chichko A. A., Matochkin V. A., Sobolev V. F., Chichko A. N. Controlling the Dephosphorization of Steel during Melting a Semi product in an ASF // Russian Metallurgy (Metally), Vol. – 2009. - No.7. - P. 576–580

51. Тимофеев Е. С., Головкин Е. В., Тимофеева А. С. Влияние горячебрикетированного железа на качество стали // Современные наукоемкие технологии № 1. – материалы конференций. - 2005. - С. 29.

52. Anderson S. H. Educated use of DRI/HBI improves energy efficiency, yield and downstream operating results // Midrex Technologies Inc.- Charlotte, North Carolina, USA. -3-RD Quarter 2002/ - P. 1-14.

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

54. Явойский В.И. Теория процессов производства стали: Учеб. Пособие для вузов. Металлургия. - 1967. – С. 464.

55. Григорян В. А., Стомахин А. Я., Уточкин Ю. И. и др. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов: Сб. задач с решениями. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСиС. - 2007. – 318 с.

56. Григорян В. А., Белянчиков Л. Н., Стомахин А. Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов, М.: Металлургия, 1987. - С. 133-134.

57. Туркдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов; пер. с англ. яз. – М.: Металлургия, 1985. – С. 344.

58. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. - Свердловск: металлургия, 1955.- С. 163.

59. Retsu Nagabayashi, Mitsutaka Hino, Shiro Banya. Mathematical expression of phosphorous distribution in steelmaking process by quadratic formation // ISIJ International. - 1989. - V. 29. № 2. P. 140-147.

60. Крамаров А. Д. Производство стали в электропечах. – М.: металлургия, 1969 г. – С. 70.

61. Lee M., Trotter D., O. Mazzei. Production of low phosphorus and nitrogen steels using HBI in the EAF// Electric Furnace Proceedings. - 1997.- P. 467- 472.
62. Хассан А. И., Котельников Г. И., Семин А. Е., Мегахед Г. М. Анализ технологии выплавки стали с использованием в шихте металлизированных окатышей и НБИ железа с повышенным содержанием фосфора // Черные металлы. - № 5. - 2015. - С. 64–69.
63. Кафедра металлургии стали и ферросплавов. Теория и технология металлургии стали // № 2049. - 2011. - С. 4–53.
64. Кожухов А. А. Исследование влияние химического состава шлака на его способность вспениваться в дуговой сталеплавильной печи // Электromеталлургия. - 2014. - № 12. - С. 18-23.
65. Meraikib Mohammed. Contribution to phosphorus behavior in steelmaking with sponge iron // Steel research, Vol. 59. - 1988. - No. 10. – P. 449 - 453.
66. Новиков В. А., Куликов и др. Исследование и освоение процесса дефосфорации в новой ДСП-120 «ОМЗ-Спецсталь»// Электromеталлургия. - 2012. - № 6. - С. 2-6.
67. Корзун Е.Л., Пономаренко А.Г. К вопросу о точности термодинамических величин, используемых для моделирования процессов чёрной металлургии // Системные технологии. – 2010. – № 2.– С. 28-36.
68. Вегман Е. Ф., Жеребин Б. Н., похвиснев А. Н., Юсфин Ю. С. Металлургия чугуна. – М.: Металлургия, 1978. – 479 с.
69. Frohber M. Kappor M. Pantke H. D. Queens C.-. arch. Eisenhuttenwesen.-1975. - Bd46.- N11.- P. 695-700.
70. Скороходов В. Н., Одесский П. Д., Рудченко А. В. Строительная сталь. — М.: Металлургиздат, 2002. — С. 624.
71. Dressel Gregory L. Direct reduced iron process effects and applications. Use of DRI in EAF// Pawleys Island, SC. USA. - 1997. – P. 1- 6.
72. Takla Nabil Daoud. Utilization of sponge iron in electric arc furnace //Qatar Steel Company Ltd. (QASCO). - AISU 2nd Electric Furnace Symposium in Damascus, Syria, October 18-20, 1998. – P. 3-6.
73. Шалимов А. Г., Семин А. Е., Галкин М. П., Косырев К. Л. Инновационное развитие электросталеплавильного производства. –М.: Металлургиздат. - 2014. - С. 307.
74. Ойкс Г. Н., Иоффе Х. М. Производство стали. – М.: Металлургия, 1975.- С. 78.
75. Turkdogan E. T. Assessment of P_2O_5 activity coefficient in molten slags// ISIJ International. – 2000. – № 10. – P. 964-970.
76. Stephenson R. L. Smailer R. M. Direct reduced iron – technology and economics of production and use // The iron and steel society of AIME, USA. – 1980.– P. 104.

77. Гончаров В.В., Коберник В. Г., Коршиков С. П., Сидоров В. П. Совершенствование технологии выплавки стали в ДСП с использованием металлизированных окатышей // Межрегиональная общественная организация «Ассоциация сталеплавильщиков». – 2007. – С. 247-250.
78. Alameddine S., Bowman S. Particularities of melting DRI in AC and DC Arc furnace // Archive of metallurgy and materials. – V. 53. – 2008 № 2. – P. 411-417.
79. Aster J. E. Steel times // November. – 1993. – С. 462.
80. A Tayeb Mohammed, Fruehan Richard, Sridhar Seetharaman. Dephosphorization in the DRI-EAF Steelmaking and the Effect of Alumina // AISTech Proceedings. – 2014. – P. 1073-1086.
81. Manenti Angelo A.. Economics and Value-in-Use of DRI in the USA // AISTech Proceedings. – 2015. – P. 333-344.
82. Hanna Ashraf, Zettl Karl-Michael. Electric Arc Furnace Process Improvements and Lining Concepts // AISTech Proceedings. – 2014. – P. 3789-3798.
83. Alessandro Martinis, Daniela Dalle Nogare, Annamaria Volpatti, Pablo Duarte. High Carbon Hot DRI Production and Use: ENERGIRON Results and Performances in Operating Plants // AISTech Proceedings. – 2015. – P. 356-365.
84. Hornby Sara, Madias Jorge, Francisco Torre. Myths and Realities of Charging DRI/HBI in Electric Arc Furnaces // AISTech Proceedings. - 2015. - P. 1895-1905.
85. A Tayeb Mohammed, Pistorius Chris, Sridhar Seetharaman, Fruehan Richard. Process Model for Phosphorus Reaction in EAF Steelmaking: DRI, Scrap and Mix Cases // AISTech Proceedings. 2015. - P. 1946-1953.
86. Memoli Francesco Memoli, Jeremy Jones A.T. The Use of DRI in a Consteel EAF Process // AISTech Proceedings.- 2014. - P. 1015-1025.
87. EZZ Steel Company. Long products catalogue // www.ezzsteel.com/ - P. 28.
88. Christopher P. Maning, Richard G. Fruehan. The rate of phosphorous reaction between liquid iron and slag // Metallurgical and materials transactions. – 2013. – №. 44B. – P. 37-44
89. Дефосфорация и глубокое обезуглероживание высоколегированных расплавов в условиях низкой окисленности: дис. на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.16.02 / Семин Александр Евгеньевич. – М., 1996. – 347 с.
90. ГОСТ Р 52939-2008. Руды железные товарные необогащенные. Общие технические условия.

Приложение А

Данные дополнительных плавов с использованием металлизированного сырья

Таблица А1- Основные характеристики технологии выплавки стали с использованием в шихте высокофосфористого металлизированного сырья

Плавка	Корзина 1		Корзина 2		Всего подано корзинами, т				Непрерывная подача			Всего шихты (лом+ чугуны +МОК+ГБЖ)	Выпуск стали, т	Общий расход электроэнергии, МВт·ч	Общий расход углерода, т	Общий расход кислорода, м3	Общий расход извести, т
	Масса, т	Время под током, мин	Масса, т	Время под током, мин	Лом	Чугун	50%МОК+50%ГБЖ	кокс	МОК, т	ГБЖ, т	Время под током, мин						
1	104	17	51	11	112.9	0	39.7	2	33	37	23	222.6	180	102	3.59	6242	14
2	104	16	50	12	112.7	0	39.4	2	33	37	26	222.1	184	102	3.82	6487	13
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	98	19	49,7	11	107.3	0	40.4	2	35	35	22	217.7	179	98.4	3.43	5463	11.7
6	100,3	16	51	12	94.9	0	40.8	2	50	20	19	205.7	188	104	3.47	6767	12
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	101,5	16	52,6	12	112.4	0	41.7	2	48	22	24	224.1	184	104	2.76	6634	13
9	101,3	18	40,9	11	96.2	0	46	2	40	40	28	222.2	181.4	109	4.33	6777	13.7
10	100,5	16	40,3	10	97.4	0	43.9	2	40	40	23	221.3	187.2	94.7	3.25	6631	13.7
11	100,9	17	40,3	10	97.2	0	44	2	50	30	22	221.2	185	101	4.16	6397	14
12	102,3	16	0	0	73.2	0	29.1	2	50	30	24	182.3	185	81.4	2	5219	14.8
13	100,8	16	40,1	10	95.6	0	45.2	2	46	24	23	210.8	190	91.7	3.05	5820	14.5
14	100,8	16	50,4	12	106	0	45.4	2	50	20	18	221.4	180	92.1	3.48	5995	13.4
15	101,3	17	50,3	12	106.3	0	45.3	2	40	30	19	221.6	186	92.1	3.37	5791	14.2
16	113	19	51	-	100.8	0	45.6	2	42	18	20	206.4	183	91,3	2.48	5764	13
17	113	16	53	12	119.5	0	45.4	2	30	20	13	214.9	187	97.8	2.36	5679	11
18	113	16	50	11	114.9	0	45.7	2	31	19	25	210.6	185	96.2	2.37	5332	11

19	102	17	41	9	95.9	0	45	2	37	23	26	200.9	188	93.8	2.46	6123	12
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблица А2- Составы шлака после расплавления двух корзин, %

Плавка	CaO	SiO ₂	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂
1	29,216	15,809	36,38	7,384	6,614	2,301	0,799	0,833	0,664
2	32,565	15,284	35,332	6,163	6,463	1,948	0,688	0,897	0,659
3	26,988	11,73	47,458	5,501	5,626	1,142	0,382	0,691	0,482
4	26,548	10,411	46,755	9,359	4,737	0,848	0,312	0,619	0,409
5	21,085	10,745	37,952	23,31	4,288	1,237	0,458	0,508	0,413
6	25,519	12,142	45,934	7,512	5,361	1,749	0,635	0,635	0,513
7	25,621	13,176	45,929	5,908	6,138	1,401	0,508	0,764	0,553
8	29,389	13,167	39,438	8,638	5,836	1,675	0,573	0,739	0,546
9	31,483	15,581	35,636	6,265	7,293	2,016	0,418	0,761	0,547
10	30,35	13,454	40,738	4,641	6,727	2,107	0,744	0,712	0,528
11	34,446	9,6653	41,396	7,963	4,478	0,789	0,344	0,58	0,337
12	29,109	12,547	44,537	5,019	5,711	1,465	0,478	0,66	0,473
13	27,608	12,225	46,486	4,248	5,888	1,844	0,562	0,668	0,47
14	27,843	10,174	49,26	4,235	4,69	2,276	0,585	0,562	0,375
15	26,635	13,213	46,056	4,1	5,621	2,58	0,589	0,72	0,486
16	39,979	19,307	18,51	6,537	10,23	3,326	0,685	0,78	0,644
17	34,19	15,541	31,983	6,278	6,579	3,274	0,798	0,782	0,575
18	33,682	13,29	38,075	6,422	5,215	1,633	0,528	0,579	0,575
19	27,197	12,391	44,607	6,101	5,334	2,478	0,854	0,545	0,494
20	32,127	13,1	38,458	6,602	5,604	2,287	0,672	0,667	0,482
21	34,998	12,222	37,798	5,389	5,211	2,567	0,686	0,66	0,47

Таблица А3- Состав металла (%) и температура после расплавления двух корзин

Плавка	C	Mn	S	P	Cu	Ni	Cr	Sn	Si	O	T, °C
1	0,064	0,021	0,034	0,015	0,243	0,073	0,042	0,009	0,005	0,0624	1600
2	0,055	0,019	0,04	0,01	0,206	0,067	0,037	0,01	0,005	-	1535
3	0,049	0,019	0,026	0,012	0,378	0,057	0,013	0,001	0,001	-	1617
4	0,046	0,005	0,018	0,009	0,198	0,048	0,01	0,006	0,005	-	1530
5	0,057	0,009	0,029	0,01	0,193	0,059	0,016	0,008	0,005	0,07	1569
6	0,052	0,01	0,018	0,014	0,211	0,062	0,02	0,01	0,005	0,0721	1484
7	0,062	0,017	0,028	0,016	0,168	0,051	0,019	0,009	0,001	0,062	1540
8	0,047	0,012	0,03	0,013	0,226	0,066	0,024	0,009	0,009	0,0541	1553
9	0,059	0,022	0,032	0,017	0,159	0,052	0,027	0,008	0,005	0,075	1545
10	0,061	0,014	0,029	0,014	0,19	0,066	0,031	0,01	0,005	0,0631	1569
11	0,071	0,018	0,03	0,016	0,224	0,074	0,037	0,012	0,005	0,0654	1570
12	0,055	0,009	0,024	0,014	0,163	0,055	0,018	0,009	0,005	0,045	1590
13	0,067	0,016	0,027	0,009	0,183	0,073	0,023	0,009	0,005	0,052	1527
14	0,036	0,026	0,022	0,011	0,189	0,066	0,018	0,01	0,002	0,0562	1611
15	0,04	0,015	0,023	0,013	0,2	0,067	0,019	0,01	0,005	0,054	1530
16	0,053	0,023	0,03	0,009	0,206	0,068	0,044	0,008	0,005	0,0613	1547
17	0,071	0,039	0,03	0,008	0,212	0,068	0,042	0,016	0,009	0,064	1554
18	0,054	0,029	0,035	0,011	0,217	0,073	0,042	0,012	0,005	0,0725	1588
19	0,04	0,007	0,023	0,01	0,145	0,066	0,017	0,008	0,005	0,0775	1555
20	0,045	0,024	0,03	0,009	0,183	0,067	0,03	0,012	0,005	0,0595	1597
21	0,051	0,037	0,039	0,01	0,222	0,076	0,03	0,015	0,002	0,069	1590

Таблица А4- Составы шлака после окончания непрерывной загрузки металлizedованного сырья перед выпуском, %

Плавка	CaO	SiO ₂	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂
1	30,876	13,827	39,297	6,622	6,019	1,497	0,535	0,767	0,559
2	31,137	12,351	43,157	5,21	5,366	1,142	0,425	0,729	0,484
3	23,842	11,368	49,796	7,052	5,181	1,278	0,444	0,581	0,459
4	25,333	9,4563	46,707	12,82	4,092	0,552	0,161	0,544	0,334
5	23,874	11,204	50,417	7,152	4,858	1,045	0,364	0,627	0,459
6	23,294	11,542	49,578	7,912	5,078	1,112	0,349	0,634	0,501
7	28,301	12,041	45,571	5,876	5,599	1,024	0,365	0,722	0,5
8	29,249	13,276	42,566	6,192	6,078	0,938	0,328	0,822	0,552
9	31,19	9,6202	46,663	5,772	4,324	1,114	0,377	0,637	0,304
10	24,644	8,0672	47,438	14,79	3,46	0,641	0,289	0,561	0,239
11	25,161	8,1851	44,256	17,33	3,466	0,618	0,286	0,469	0,229
12	26,705	12,302	40,778	12,6	5,361	0,928	0,295	0,576	0,451
13	25,371	11,902	50,553	3,759	5,638	1,326	0,418	0,59	0,444
14	30,603	12,179	45,436	3,778	5,517	1,016	0,287	0,731	0,454
15	36,991	13,092	37,874	3,772	5,673	1,07	0,284	0,771	0,473
16	36,277	11,154	39,404	5,306	4,743	1,512	0,628	0,567	0,41
17	37,609	16,884	28,025	6,369	6,875	2,366	0,571	0,588	0,714
18	31,897	12,103	42,554	5,754	4,749	1,426	0,497	0,514	0,507
19	37,044	9,5357	41,766	5,526	3,755	1,038	0,433	0,497	0,406
20	26,887	12,385	45,633	5,896	5,293	2,181	0,702	0,591	0,434
21	30,521	14,167	38,063	6,688	6,031	2,563	0,739	0,729	0,499

Таблица А5- Состав металла (%) и температура после окончания непрерывной загрузки
металлизированного сырья перед выпуском

Плавка	C	Mn	S	P	Cu	Ni	Cr	Sn	Si	[O]	T, °C
1	0,049	0,006	0,034	0,0127	0,185	0,056	0,019	0,008	0,005	0,07	1630
2	0,049	0,01	0,037	0,0119	0,19	0,062	0,026	0,01	0,005	-	1620
3	0,042	0,008	0,016	0,013	0,256	0,042	0,005	0,007	0,001	-	1645
4	0,057	0,009	0,029	0,01	0,193	0,059	0,016	0,008	0,005	-	1606
5	0,042	0,007	0,023	0,011	0,16	0,05	0,013	0,007	0,005	0,1126	1645
6	0,057	0,006	0,023	0,0127	0,173	0,052	0,014	0,008	0,005	0,0658	1638
7	0,038	0,015	0,025	0,007	0,197	0,05	0,014	0,008	0,001	0,0875	1627
8	0,045	0,013	0,026	0,014	0,163	0,05	0,011	0,009	0,009	0,0778	1635
9	0,044	0,015	0,027	0,0135	0,154	0,051	0,021	0,01	0,005	0,0807	1638
10	0,038	0,005	0,023	0,0154	0,152	0,053	0,012	0,008	0,005	0,1078	1647
11	0,036	0,005	0,021	0,017	0,177	0,059	0,011	0,008	0,005	0,0643	1630
12	0,043	0,014	0,023	0,0151	0,146	0,051	0,012	0,009	0,001	0,0742	1603
13	0,042	0,008	0,023	0,014	0,146	0,058	0,015	0,007	0,005	0,086	1623
14	0,03	0,01	0,021	0,0118	0,137	0,05	0,007	0,009	0,001	0,0794	1603
15	0,035	0,012	0,022	0,015	0,14	0,048	0,012	0,009	0,005	0,0693	1626
16	0,038	0,018	0,026	0,008	0,198	0,068	0,033	0,009	0,005	0,0626	1625
17	0,032	0,025	0,03	0,012	0,195	0,066	0,027	0,015	0,005	0,1127	1657
18	0,04	0,011	0,028	0,01	0,171	0,059	0,021	0,011	0,005	0,0829	1615
19	0,027	0,008	0,023	0,009	0,145	0,066	0,017	0,011	0,005	0,1112	1650
20	0,038	0,024	0,029	0,012	0,182	0,071	0,032	0,012	0,005	0,0787	1652
21	0,018	0,03	0,03	0,011	0,228	0,074	0,031	0,016	0,008	0,0713	1643

Таблица А6- Фактические и равновесные характеристики распределения фосфора и кислорода между металлом и шлаком

Плавки	$\gamma_{(FeO)}$	$\gamma_{(PO_2,5)}$	$f_{[P]}$	$L_{равн}$	L_{ϕ}	$L_{\phi}/L_{равн}$	$f_{[O]}$	$[O]_{FeO}, \%$	$[O]_C, \%$	$[O]_{факт}, \%$	T, °C
1	1.636	0.0208	1.0395	71.27	26.36	0.3699	0.911	0.133	0.0433	0,07	1630
2	1.554	0.0172	1.0176	96.71	26.72	0.2763	0.94	0.131	0.0431	-	1620
3	1.427	0.0453	1.0161	42.52	19.52	0.4591	0.954	0.154	0.0514	-	1645
4	1.425	0.039	1.0203	40.87	23.72	0.5805	0.945	0.119	0.0455	-	1606
5	1.425	0.0448	1.0505	45.72	24.88	0.5442	0.903	0.164	0.0514	0,1126	1645
6	1.442	0.0497	1.0409	40.17	21.78	0.5421	0.909	0.157	0.0375	0,0658	1638
7	2,16	0,052	1,041	87,06	45,05	0,517	0.918	0.142	0.0559	0,0875	1627
8	1.579	0.0244	1.0411	68.62	25.64	0.3736	0.913	0.143	0.0476	0,0778	1635
9	1.426	0.0157	1.0408	106.1	20.59	0.1941	0.914	0.144	0.0491	0,0807	1638
10	1.356	0.045	1.0486	32.06	12.34	0.3849	0.91	0.141	0.0568	0,1078	1647
11	1.384	0.0446	1.0349	27.72	12.03	0.4341	0.931	0.12	0.0599	0,0643	1630
12	1.578	0.0375	1.0396	38.89	16.65	0.4281	0.919	0.115	0.0482	0,0742	1603
13	1.43	0.0326	1.0428	65.86	18.39	0.2792	0.915	0.152	0.0507	0,086	1623
14	1.525	0.0165	1.037	115	27.02	0.2351	0.93	0.129	0.0694	0,0794	1603
15	1.653	0.0085	1.0354	164.3	22.43	0.1365	0.929	0.126	0.0608	0,0693	1626
16	1.549	0.0088	1.0326	148.1	30.93	0.2089	0.926	0.122	0.0559	0,0626	1625
17	1.885	0.0117	1.0473	72.63	21.4	0.2946	0.91	0.118	0.068	0,1127	1657
18	1.551	0.0154	1.0402	105.7	22.42	0.2121	0.916	0.129	0.0531	0,0829	1615
19	1.464	0.0078	1.0455	168.6	24.08	0.1428	0.918	0.137	0.0805	0,1112	1650
20	1.493	0.0316	1.0384	55.35	21.48	0.3881	0.919	0.156	0.0571	0,0787	1652
21	1.645	0.0227	1.03	59.7	28.93	0.4846	0.915	0.136	0.049	0,0713	1643

Приложение Б

Письмо о согласовании темы работы с заводом EZZ Flat Steel



شركة العز لصناعة الصلب المسطح
AL EZZ FLAT STEEL COMPANY

Upon the request of Engineer / Abdelrhman Ibrahim Abdelmoaty Mohamed - who is working as Lecturer assistant at "Tabbin Institute for Metallurgical Studies" Cairo, Egypt - to use slag and metal analysis of 52 heats between heat #10030152 and #1110242 of electric arc furnace of Ezz Flat Steel company to conduct research concerning obtaining a Ph.D. degree from the state of Russian Federation from the "National research technological university" (MISIS).

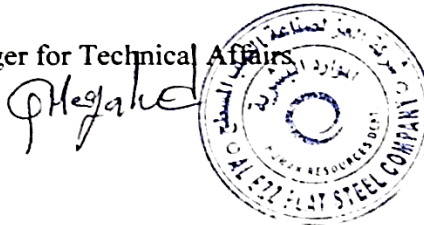
Ezz Flat Steel, Egypt, agreed for him to use these results for the purpose of Ph.D. study only, and in case of using the results in any other research, publications and or projects, he or his supervisors and his institute should get individual permission after the publication being reviewed by our specialists.

The mentioned person will carry out these studies with the mentioned university taking into account the non-use of any other person for the same analysis to do the same researches during the period of his work to get a PhD.

The company keeps its rights to get a full copy of the Ph.D. and full copy of the all results and to use and apply these results without referring to anybody.

Deputy General Manager for Technical Affairs

Dr. Gamal Megahed



A Member of ezzsteel

إحدى شركات حديد عز

Head Office: 10 Shenab St. Mohandessin, Giza, Egypt
Tel: + 2 02 37622144/6677 Fax: +2 062 37621405
Plant: 44 km Katamia Road, Ain Sokhna Road, Suez, Egypt
Tel: + 2 062 3250361/6370 Fax: +2 062 3250362
www.ezzsteel.com

الإدارة: ١٠ شارع شهاب، المهندسين، الجيزة، ج.م.ع
تليفون: +٢٠٢ ٣٧٦٢٢١٤٤/٦٦٧٧ فاكس: +٢٠٢ ٣٧٦٢١٤٠٥
المصنع: الكيلو ٤٤ طريق السويس - العين السخنة - السويس - مصر
تليفون: +٢٠٢ ٦٢٣٢٥٠٣٦١/٦٣٧٠ فاكس: +٢٠٢ ٦٢٣٢٥٠٣٦٢
www.ezzsteel.com

Перевод с английского



На фирменном бланке «Аль ЭЗЗ Флэт Стил Компани»

По запросу Инженера: Абдельрхман Ибрахим Абдельмоати Мохамед Хассан, младшего преподавателя Университета Металлографических Исследований Таббин, Каир, Египет на использование результатов анализа шлаков и металла удельной теплоты 52 в пределах #1003052 и #1110242 дуговой электропечи «ЭЗЗ Флэт Стил Компани» для проведения исследований, необходимых для получения степени кандидата наук Российской Федерации в Национальном Исследовательском Технологическом Университете (МИСИС).

«ЭЗЗ Флэт Стил», Египет, разрешила ему воспользоваться данными результатами исключительно в целях получения степени кандидата наук, а для использования результатов в других исследованиях, публикациях и \ или проектах, он, его научные руководители или его институт должны получить отдельное разрешение после того как публикация будет рассмотрена нашими специалистами.

Вышеуказанное лицо будет проводить данные исследования в указанном университете, при условии недопущения других лиц к проведению аналогичных анализов и исследований в течение проведения им работ для получения степени кандидата наук.

Компания сохраняет за собой право получить полный экземпляр кандидатской диссертации, а также полную копию всех результатов, а также использовать и применять данные результаты, не отчитываясь перед кем-либо.

Заместитель Генерального Менеджера по Техническим Вопросам

Д-р Гамал Мегахед подпись

Печать: «Аль ЭЗЗ Флэт Стил Компани». Отдел кадров.

Главный офис: 10 Шехаб Св.Мохандессин, Гиза, Египет
Тел.: +2 02 37622144/66/77, Факс: +2 062 37621405
Адрес: 44 км Катамия Рoad, Аин Сохна Рoad, Суез, Египет
Тел.: +2 062 3250361/63/70, Факс: +2 062 3250362
www.ezzsteel.com

Приложение В

Письмо об использовании результатов диссертации заводом EZZ Flat Steel



شركة العز لصناعة الصلب المسطح
AL EZZ FLAT STEEL COMPANY

About application of the results of Ph.D. thesis submitted by:
Eng/ Abdelrhman Ibrahim Abdelmoaty Mohamed Hassan

To Whom It May Concern

Date: 17th of January 2016

After discussions of the results and recommendations obtained with the using of molten metal and slag chemical analyzes from electric arc furnace at EZZ Flat Steel, Suez, Egypt, for conducting the doctoral thesis in the state of Russian Federation at "National University of Science and technology" (ИИТУ МИСиС), Moscow by the Eng /Abdelrhman Ibrahim Abdelmoaty Mohamed Hassan, assistant lecturer at "Tabbin Institute for metallurgical studies", we could conclude that the results obtained are useful and promising in the terms of using reduced materials as a metallic charge in electric arc furnace. These results will help to understand more about the melting of direct reduced iron materials with different phosphorus contents in electric arc furnace. As agreed before conducting the study, EZZ Flat Steel Company, Suez, Egypt, has the right to apply the obtained results without any obligation.

So the obtained results could be applied in the production of steel from electric arc furnace at EZZ Flat Steel, Suez, Egypt whenever possible to enhance the steel making process.

Dr. Gamal Megahed

Deputy of General Manager for Technical Affairs
Technical Division
القضاء الفني
شركة العز لصناعة الصلب المسطح

A Member of ezzsteel

Head Office: 10 Shehab St. Mohandessin, Giza, Egypt
Tel: + 2 02 37622144/66/77 Fax: +2 062 37621405
Plant: 44 km Katamia Road, Ain Sokhna Road, Suez, Egypt
Tel: + 2 062 3250361/63/70 Fax: +2 062 3250362
www.ezzsteel.com

إحدى شركات حديد عز

الإدارة: ١٠ شارع شهاب، المهندسين، الجيزة، ج.م.ع
تليفون: ٢٠٢ ٣٧٦٢٢١٤٤/٦٦/٧٧ فاكس: ٢٠٢ ٣٧٦٢١٤٠٥
المصنع: الكيلو ٤٤ طريق السويس - العين السخنة - السويس - مصر
تليفون: ٢٠٦٢ ٣٢٥٠٣٦١/٦٣/٧٠ فاكس: ٢٠٦٢ ٣٢٥٠٣٦٢
www.ezzsteel.com

Перевод с английского

На фирменном бланке «Аль ЭЗЗ Флэт Стил Компани»

Для предъявления по месту требования**Дата: 17 января 2016**

После обсуждения результатов и рекомендаций, полученных касательно использования расплавленного металла, а также химических анализов шлаков дуговой электропечи в компании «ЭЗЗ Флэт Стил», Суэц, Египет, в целях защиты докторской диссертации в Российской Федерации, Национальный Исследовательский Технологический Университет (НИТУ МИСиС), г. Москва, инж.: Абдельрхман Ибрахим Абдельмоати Мохамед Хассан, младшим преподавателем Университета Металлографических Исследований Таббин, мы можем сделать вывод, что полученные результаты являются полезными и многообещающими в том, что касается использования измельченных материалов в качестве металлической шихты для дуговых электропечей. Эти материалы помогут лучше понять принцип расплавления материалов из железа прямого восстановления с различным содержанием фосфора в дуговой электропечи. Как было согласовано перед проведением исследования, «ЭЗЗ Флэт Стил Компани», Суэц, Египет, имеет право использовать полученные результаты без каких-либо обязательств.

Таким образом, полученные результаты могут использоваться для производства стали в дуговых электропечах «ЭЗЗ Флэт Стил», Суэц, Египет в целях усовершенствования процесса производства стали.

Заместитель Генерального Менеджера по Техническим Вопросам

Д-р Гамал Мегахед подпись

Печать: «Аль ЭЗЗ Флэт Стил Компани». Отдел кадров.

Главный офис: 10 Шехаб Св.Мохандессин, Гиза, Египет
Тел.: +2 02 37622144/66/77, Факс: +2 062 37621405
Адрес: 44 км Катамия Рoad, Аин Сохна Рoad, Суэз, Египет
Тел.: +2 062 3250361/63/70, Факс: +2 062 3250362
www.ezzsteel.com