

Technologia wytwarzania stali bezpośrednio z rudy żelaza

Przedmiotem wynalazku jest technologia bezpośredniego wytwarzania stali (TBWS) z rudy żelaza z zastosowaniem jednego agregatu metalurgicznego.

Istniejące obecnie technologie wytwarzania stali z rud żelaza bazują na dwóch procesach technologicznych, realizowanych w dwóch odrębnych instalacjach hutniczych, tj. w wielkich piecach i piecach stalowniczych. Procesy te są przeciwstawne pod względem chemicznym, to znaczy w wielkim piecu zachodzą procesy redukcji tlenków żelaza do żelaza metalicznego, w wyniku czego otrzymuje się surówkę żelaza (w wielkim piecu panuje atmosfera redukcyjna), natomiast w piecach stalowniczych zachodzą procesy utleniające, których głównym celem jest obniżenie nadmiernej ilości węgla zawartego w surówce żelaza (w piecach stalowniczych panuje atmosfera utleniająca). Najczęściej stosowanymi agregatami hutniczymi do wytapiania stali są konwertory tlenowe i elektryczne piece łukowe.

Na rysunku fig. 1 przedstawiono schemat obecnie stosowanej dwuetapowej technologii wytwarzania stali wielki piec – konwertor tlenowy w hutach surowcowych (zintegrowanych). Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat ok. 2/3 ogólnej ilości stali produkowanej na świecie wytwarza się według tej technologii.

W ostatnich latach rozwijane są alternatywne metody wytwarzania ciekłego żelaza poza procesem wielkopieczowym, określane często mianem bezkoksowej metalurgii, co jest związane z kurczącymi się zasobami węgla koksujących w perspektywie kolejnych dziesięcioleci. Do najbardziej rozwiniętych projektów, tj. wdrożonych w skali półprzemysłowej lub przemysłowej należy zaliczyć Hismelt opisany w pozycjach

literaturowych: Maculey D., Price D.: Steel Times Int., May 1999, pp. 22-26; Feinman J.: Iron a. Steel Engineer, June 1999, pp. 75-77, technologia DIOS opisana w pozycjach literaturowych: Feinman J.: Iron a. Steel Engineer, June 1999, pp. 75-77 oraz Inatani T.: The Current Status of JISF Research on the Direct Iron-Ore Smelting Reduction Processes, ISS Ironmaking Conference Proceedings, vol. 50, 1991, pp.651-658, technologia AISI opisana w literaturze: Zhang X., Vassilicos A., R. J. Fruehan: Modeling of the AISI two-zone smelter, Part I: Water modeling experiments and the staged model development, ISS Transactions, August 1999, p. 53 oraz Zhang X., Fruehan R. J., Vassilicos A., Sarma B.: Modeling of the AISI two-zone smelter, Part II: Water modeling experiments and the staged model development, ISS Transactions, June 2001, p. 55, technologia Romelt opisana w pozycjach literaturowych: Vegman E. F.: Steel in Translation, t.26, 1996, nr.11, pp.16-21 oraz Romenets V.: The Romelt Process, ISS Ironmaking 2000, Myrtle Beach SC, October, 1994. We wszystkich tych przypadkach końcowym produktem nie jest jednak stal, ze względu na zbyt duże nawęglenie kąpieli metalowej.

Obecnie podejmowane są badania i próby wdrażania idei otrzymywania stali innymi metodami niż obecnie funkcjonującymi (wielki piec - konwertor tlenowy i w elektrycznych piecach łukowych). Należy do nich zaliczyć:

- oparty na węglu proces ciągłego wytapiania stali (cyrkulacja metalu w pętli technologicznej) opisany w pozycjach literaturowych: Warner N.A.: Towards coal based continuous steelmaking, Part 1, Iron ore fines and strap to low carbon steel via melt circulation, Iron and Steelmaking, 2003, vol. 30, No. 6, p. 429 oraz Warner N. A.: Towards coal based continuous steelmaking, Part 2, Low carbon to ultralow carbon steel, Iron and Steelmaking, 2003, vol. 30, No. 6, p. 435;

- proces w jednym agregacie z dwiema strefami: utleniającą i redukcyjną opisany w pozycji literaturowej: Łupejko W. M.: Nowyj proces priamowo połuczienija stali mietodom židkofaznowo wosstanowlienija żielieznoj rudy, Stal, 2000, nr 9, s. 15;
- bezkoksowy proces produkcji stali z wykorzystaniem 4 agregatów: piec szybowy – konwertor do redukcyjnego roztapiania – konwertor do rafinacji – mieszalnik ciekłej stali opisany w pozycji literaturowej: Shakhpazow E. S., Dovliadov I. V., Smirnow V. I., Frantova E. S., Timofeyev V. T., Tolchinskaja P. I.: Design of pilot plant for liquid steel cokeless production In the unit of the „Ore-Steel” type, 21st Century Steel Ind. of Russia a. CIS, Int. Conf., 610.06.94, Moscov, 1994, t. 2, s. 138-140;
- trzyetapowy proces: wstępne nagrzewanie wsadu w reaktorze z kontrolowaną temperaturą do 1050°C – redukcja w reaktorze przesuwym dla otrzymania żelaza gąbczastego – roztapianie i otrzymywanie stali w reaktorze wysokotemperaturowym opisany w pozycji literaturowej: Nabi G.: Method and apparatus for steelmaking, Iron and Steelmaker, 1993, t. 20, nr 3, s. 71.

Charakterystyczną wspólną cechą tych rozwiązań jest to, że są to procesy wielostadialne, zaś w niektórych z nich występują pośrednie agregaty do otrzymywania żelaza gąbczastego, co znane jest z dotychczasowych technologii otrzymywania stali w łukowych piecach elektrycznych.

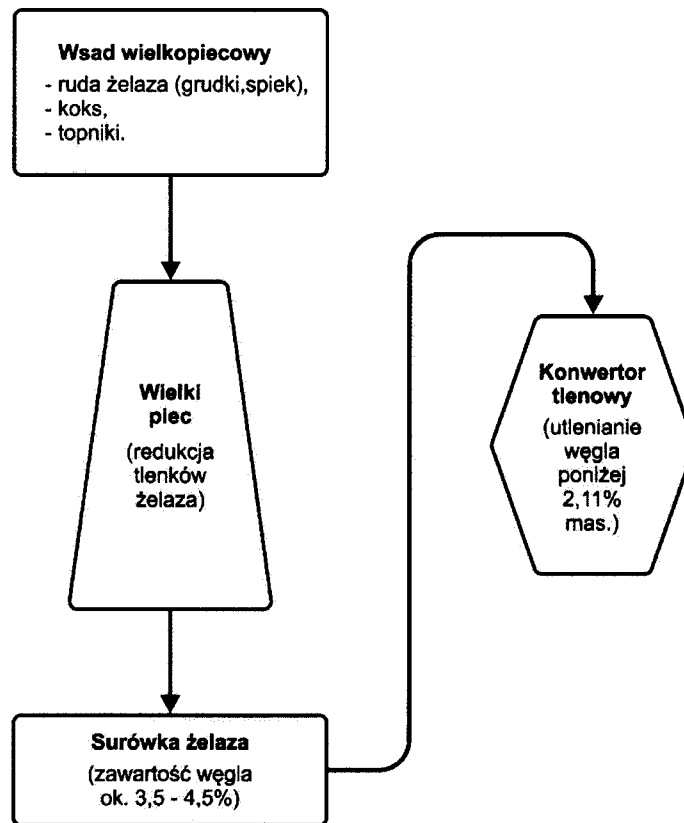


Fig. 1

Celem wynalazku jest: istotne obniżenie nakładów inwestycyjnych w przeliczeniu na jednostkę wyprodukowanej stali, ze względu na wyeliminowanie kosztów inwestycyjnych związanych z budową wydziałów koksowni, aglomerowni i wielkich pieców, obniżenie kosztów reduktora tlenków żelaza poprzez zastąpienie drogiego koksu metalurgicznego stosunkowo tanim gazem ziemnym, znaczące obniżenie emisji CO₂ do atmosfery w procesie wytwarzania stali w technologii TBWS w porównaniu z linią technologiczną wielki piec-konwertor tlenowy, w związku z:

- wyeliminowaniem procesów koksowania węgla,
- wyeliminowaniem spiekania rud żelaza,
- ograniczeniem procesów redukcji z wykorzystaniem tlenku węgla,

- praktycznym wyeliminowaniem utleniania węgla z kąpieli metalowej w porównaniu z dotychczasowym sposobem wytwarzania stali.

Technologia według wynalazku może być prowadzona w trzech wariantach, opisanych poniżej jako: TBWS-A, TBWS-B i TBWS-C.

W wariacie TBWS-A proces redukcji tlenków żelaza prowadzi się w temperaturze 1350-1420°C, natomiast zredukowane metaliczne żelazo w postaci stałej roztapia się poprzez indukcyjne lub chemiczne nagrzewanie.

W wariacie TBWS-B redukcję tlenków żelaza prowadzi się w temperaturze powyżej 1300°C w atmosferze pozbawionej węgla lub w atmosferze z kontrolowaną zawartością węgla w postaci gazowej.

W wariacie TBWS-C proces redukcji tlenków żelaza prowadzi się z wykorzystaniem wodoru lub mieszaniny wodoru i tlenku węgla z dodatkiem stałego reduktora węglowego, a końcową zawartość węgla w kąpieli metalowej reguluje się poprzez wprowadzenie zwiększonej ilości reduktora węglowego do procesu redukcji lub przez wprowadzenie odpowiedniej ilości węgla bezpośrednio do kąpieli metalowej.

Technologie TBWS-A,B,C realizuje się w ten sposób, że do reaktora wprowadza się przez wdmuchiwanie miążkę rudy żelaza wraz z topnikami i reduktorem o uziarnieniu poniżej 3 mm.

Na rysunku fig. 2 przedstawiono schemat otrzymywania stali bezpośrednio z rud żelaza, wykorzystując podane wyżej sposoby prowadzenia redukcji tlenków żelaza z rud żelaza.

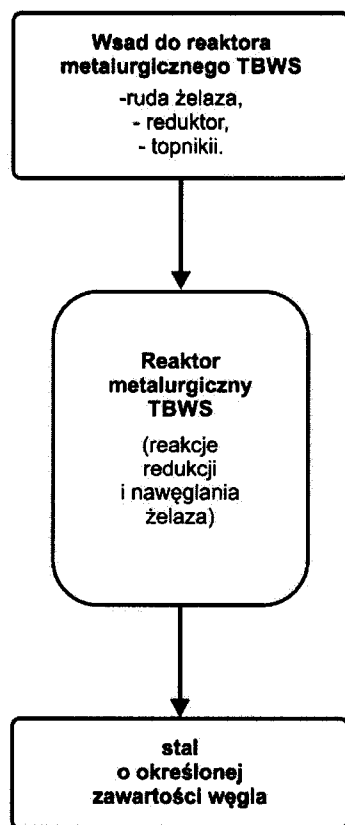


Fig. 2.

TBWS-A. Technologia ta charakteryzuje się następującymi cechami: zakres temperatur redukcji miążkich rud żelaza określa się w granicach 1350-1420°C, jako reduktor może być stosowany odgazowany węgiel o różnym stopniu uwęglania, mieszanina rudy żelaza, topników i reduktora jest wdmuchiwana do reaktora, gdzie nagrzewa się do temperatury w zakresie 1350-1420°C, redukcja tlenków żelaza przebiega w ciekłej fazie żuźlowej, zredukowane żelazo występuje w stanie stałym w ciekłej fazie żuźlowej, co przedstawiono na rysunku fig. 3a,b, gdzie fig. 3a pokazuje przekrój pionowy próbki, fig. 3b przekrój poziomy próbki. Występowanie żelaza w stanie stałym ogranicza stopień nawęglania zredukowanego żelaza do poziomu 0,37% mas.



Fig. 3

Zredukowane żelazo w stanie stałym jest roztopiane przez włączenie indukcyjnej cewki elektromagnetycznej reaktora i podniesienie temperatury żelaza metalicznego powyżej temperatury likwidusu, co umożliwia szybkie roztopienie nawęglonego wstępnie żelaza metalicznego i jego spust, zapobiega dalszemu nawęgleniu, umożliwiając tym samym wytapianie stali średniowęglowych w zakresie stężenia węgla C od 0,25 do 0,60% mas. i wysokowęglowych w zakresie 0,60 – 2,11% mas. węgla.

TBWS-B. Technologia ta polega na wykorzystaniu w procesie redukcji miążkich rud żelaza reduktora gazowego w postaci wodoru, lub mieszaniny wodoru i tlenku węgla. Charakteryzuje się następującymi cechami:

- do reaktora metalurgicznego wdmuchiwana jest mieszanka miążkich rud żelaza i topników wraz z reduktorem gazowym (wodór lub mieszanina wodoru i tlenku węgla),

- w przypadku stosowania czystego wodoru jako reduktora, w reaktorze reakcyjnym nie występuje węgiel, co umożliwia wytapianie stali niskowęglowych, poprzez wprowadzanie odpowiednich dodatków węgla,
- możliwość wytopienia stali niskowęglowej istnieje także w przypadku zastosowania do redukcji mieszaniny wodoru i tlenku węgla, poprzez nawęglenie kąpieli metalowej węglem z atmosfery redukcyjnej zawierającej tlenek węgla,
- możliwość wytopienia stali o żądanej zawartości węgla poprzez wprowadzenie do kąpieli metalowej węgla w ilości właściwej dla osiągnięcia założonego poziomu nawęglenia kąpieli metalowej,
- temperatura procesu jest określona przez wymagania związane z przeprowadzeniem żelaza w stan ciekły oraz kinetykę procesu redukcji.

TBWS-C. Technologia ta polega na wykorzystaniu w procesie redukcji tlenków żelaza z miałkich rud żelaza wodoru lub mieszaniny wodoru i tlenku węgla z dodatkiem stałego reduktora węglowego w temperaturach powyżej 1300°C. Charakteryzuje się następującymi cechami: redukcja tlenków żelaza z miałkich rud żelaza przebiega z wykorzystaniem wodoru, tlenku węgla i stałego reduktora węglowego. Po procesie redukcji i roztopieniu żelaza metalicznego, następuje nawęglenie kąpieli do żadanego poziomu zawartości węgla poprzez kontrolowanie składu atmosfery gazowej w reaktorze i dodatek reduktora węglowego do kąpieli metalowej. Technologia ta umożliwia wytapianie stali średnio- i wysokowęglowych.

Technologie TBWS według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania.

Przykład I (TBWS-A)

Do zamkniętego reaktora metalurgicznego wdmuchiwany jest wsad żelazonośny w postaci mieszanki następujących składników:

1. pyłaste i drobnoziarniste rudy żelaza (frakcja ziarnowa poniżej 3,0 mm),
2. topniki w postaci kamienia wapiennego i dolomitu w ilości zapewniającej wymaganą zasadowość żużla (ziarnistość topników poniżej 3,0 mm),
3. koksik, jako reduktor węglowy i źródło energii cieplnej (ziarnistość poniżej 3,0 mm).

W zależności od składu chemicznego składników, oblicza się nadmiar mieszanki tj. udział poszczególnych składników na wytopienie 1 Mg żelaza, przy określonej zasadowości żużla.

Przykładowo: do wytopienia 100 Mg żelaza z rudy hematytowej kanadyjskiej RCC o składzie podanym w tabelicy 1 potrzeba 150,8 Mg koncentratu, przy założeniu strat żelaza w wysokości 0,5% mas. Zakładając zasadowość żużla w procesie na poziomie $\text{CaO/SiO}_2 = 1,10$, należy dodać do tej ilości rudy 6,9 Mg CaO, co w przeliczeniu na kamień wapienny (56% mas. CaO) daje masę 12,3 Mg (w obliczeniach nie uwzględniono ilości CaO potrzebnego do związania siarki w procesie redukcji).

Tablica 1. Skład chemiczny rudy hematytowej kanadyjskiej RCC, % mas.

Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Mn	S
66,64	93,78	1,05	0,14	4,29	0,01	0,11	0,04	0,004

Obliczając ilość węgla niezbędną do redukcji bezpośredniej tlenków żelaza zawartych w koncentracie, zakłada się 30% nadmiar reduktora w stosunku do teoretycznego zapotrzebowania. W tym przypadku teoretyczna ilość węgla potrzebna do redukcji wynosi 32,1 Mg węgla pierwiastkowego, zaś uwzględniając niezbędny nadmiar, ilość ta wynosi 41,7 Mg C. Zakładając, że zawartość węgla w koksiku wynosi 86,40% mas., całkowita ilość koksiku będzie wynosić 48,3 Mg.

Sumaryczna ilość trzech podstawowych składników potrzebna do otrzymania 100 Mg metalicznego żelaza wynosi $150,8+12,3+48,3= 211,4$ Mg wsadu.

Niezbędną energię cieplną do utrzymania temperatury reaktora w zakresie 1350-1420°C można zapewnić poprzez spalanie paliw (gazowych lub ciekłych) w górnej części reaktora. Redukcyjną atmosferę w dolnej części reaktora zapewni nadmiar koksiku podawany w namiarze wsadu.

Zakłada się, że proces przebiega w sposób periodyczny, tj. po zredukowaniu założonej ilości rudy żelaza do żelaza metalicznego w stanie stałym, następuje jego roztopienie i spust kąpieli metalowej zawierającej węgiel w zakresie charakterystycznym dla stali średniowęglowej. Długość okresu jednego wytopu będzie zależna głównie od wielkości reaktora i charakterystyki ziarnowej wsadu. W badaniach laboratoryjnych czas redukcji próbek rud żelaza zawartych w mieszance ruda+topniki+koksik (wszystkie składniki o uziarnieniu poniżej 0,5 mm) nie przekraczał 10 minut. Zawartość domieszek szkodliwych jest głównie zależna od ich zawartości we wsadzie oraz czasu procesu. Ze względu na fakt, że czas procesu jest istotnie krótszy w porównaniu do procesu wielkopieczowego, stężenie szkodliwych domieszek będzie stosunkowo niskie, co wpłynie na czas i koszt obróbki pozapiecowej stali.

Układ reakcyjny można podgrzać w sposób chemiczny, poprzez spalanie paliw (wtedy nagrzewa się cały układ) lub w sposób elektromagnetyczny, poprzez cewkę indukcyjną zamontowaną wokół reaktora, co spowoduje podgrzanie tylko żelaza metalicznego i jego stopienie. Sposób ten, ze względu na dużą szybkość nagrzewania żelaza w porównaniu ze sposobem chemicznego nagrzewania, cechującego się relatywnie dużą bezwładnością, należy traktować, jako rozwiązanie preferowane.

W technologii tej nie jest wykluczona możliwość ciągłej pracy reaktora tj. ciągłego wdmuchiwania mieszanki ruda+topniki+koksik i spustu ciekłego metalu.

Przykład II (TBWS-B, TBWS-C)

Do zamkniętego reaktora metalurgicznego wdmuchiwany jest wsad żelazonośny w postaci mieszanki następujących składników:

1. pylaste i drobnoziarniste rudy żelaza (ziarnistość poniżej 3,0 mm),
2. topniki w postaci kamienia wapiennego w ilości zapewniającej wymaganą zasadowość żużla (ziarnistość topników poniżej 3,0 mm),

wraz z reduktorem gazowym, którym w przykładowym przypadku jest gaz będący mieszaniną wodoru i tlenku węgla, otrzymany z konwersji parowej gazu ziemnego (CH_4).

W wyniku reakcji konwersji $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ otrzymuje się mieszaninę gazu redukcyjnego o składzie: 25% obj. CO i 75% obj. H_2 .

W zależności od składu chemicznego składników, oblicza się namiar mieszanki tj. udział poszczególnych składników na wytopienie 1 Mg żelaza, przy określonej zasadowości żużla.

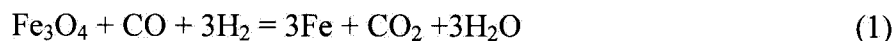
Przykładowo: do wytopienia 100 Mg żelaza z koncentratu magnetytu lebiedeńskiego o składzie podanym w tabelicy 2, potrzeba 148,4 Mg koncentratu, przy założeniu strat żelaza w wysokości 0,5% mas. Zakładając zasadowość żużla w procesie na poziomie $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,10$, należy dodać do tej ilości rudy 8,0 Mg CaO, co w przeliczeniu na kamień wapienny (56% mas. CaO) daje masę 14,3 Mg (w obliczeniach nie uwzględniono ilości CaO potrzebnego do związania siarki w procesie redukcji).

Tablica 2. Skład chemiczny koncentratu magnetytowego lebiedeńskiego, % mas.

Fe	Fe_2O_3	FeO	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Mn	S
67,72	65,64	28,05	0,19	5,08	0,32	0,16	0,03	0,058

Sumaryczna ilość lebiedeńskiego koncentratu magnetytowego i topników potrzebna do otrzymania 100 Mg metalicznego żelaza wynosi $148,4 + 14,3 = 162,7$ Mg wsadu.

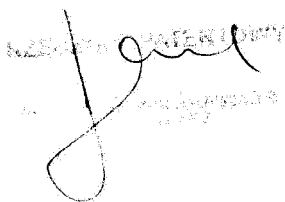
W technologii TBWS-B i TBWS-C reduktorem jest tlenek węgla i wodór. Zakładając, że proces redukcji Fe_3O_4 przebiega w temperaturze 1550°C z wykorzystaniem mieszanki gazów 25% obj. CO i 75% obj. H_2 , z obliczeń termochemicznych wynika, że dla zredukowania 1 mola Fe_3O_4 do żelaza metalicznego wg reakcji:



wystarczający jest nadmiar reduktora określony współczynnikiem 2,8, tzn. w wyniku reakcji składników układu określonego wyrażeniem $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2,8\text{CO} + 8,4\text{H}_2$, 1 mol magnetytu zostaje praktycznie zredukowany do żelaza metalicznego w całości (0,005 mol Fe_3O_4 niezredukowane).

W odniesieniu do założonej ilości 100 Mg żelaza metalicznego z procesu redukcji Fe_3O_4 , w procesie tym (temp. 1550°C) należy zużyć mieszaninę $37\,000\text{ m}^3$ CO i $112\,000\text{ m}^3$ H_2 .

Skład równowagowy gazu po redukcji zawiera (% obj.): 43,31 H_2 ; 31,65 H_2O ; 21,00 CO i 3,99 CO_2 . Potencjał cieplny tych gazów będzie wykorzystany do dostarczenia energii cieplnej do układu reakcyjnego poprzez ich dopalanie w górnej części reaktora.



DYREKTOR INSTYTUTU
prof. dr hab. Józef Paduch

