

На правах рукописи

ДУБАЧЕВ АНДРЕЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАФИНИРОВАНИЯ СПЛАВОВ ХРОМА ПРИ
ПОМОЩИ ГАЗОВОЙ И ШЛАКОВОЙ ОБРАБОТКИ

Специальность 05.16.02 – “Металлургия черных, цветных и редких металлов”

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2012

Диссертационная работа выполнена на кафедре Металлургии Стали и Ферросплавов
Национального исследовательского технологического университета “МИСиС”
(НИТУ “МИСиС”).

Научный руководитель:

ген. директор ФГУП “ЦНИИчермет им. И. П. Бардина”
профессор каф. МСиФ НИТУ “МИСиС”
доктор технических наук

Косырев Константин Львович

Официальные оппоненты:

НИТУ “МИСиС”
профессор каф. ФНСиВТМ НИТУ “МИСиС”
доктор технических наук
ООО “ЕНРС Маркетинг”
кандидат технических наук

Серов Геннадий Владимирович

Островский Дмитрий Яковлевич

Ведущая организация: ОАО Научно-производственное объединение “Центральный
научно-исследовательский институт технологии машиностроения”
(ОАО НПО “ЦНИИТМАШ”)

Защита состоится “**24**” мая 2012 года в **10 часов** на заседании диссертационного
совета Д.212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом
университете “МИСиС” (НИТУ “МИСиС”) по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский
проспект, д.6, ауд. 305. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального
исследовательского технологического университета “МИСиС” (НИТУ “МИСиС”).
Автореферат диссертации размещен на официальном сайте НИТУ “МИСиС”–
<http://www.misis.ru/>. Текст автореферата и объявление о защите направлены для
размещения в сети Интернет Министерством образования и науки Российской Федерации
по адресу **referat_vak@mon.gov.ru**.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью
учреждения) просьба направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4,
Ученый Совет. Копии отзывов можно прислать на e-mail: **a.dubachev@gmail.com**.
Справки по телефону: +7 (499) 236-8217.

Автореферат разослан “...” апреля 2012 года.
Ученый секретарь Диссертационного совета Д.212.132.02
доктор технических наук, профессор

Семина Александр Евгеньевич



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

В последние годы наблюдается увеличение спроса на стали с низким содержанием вредных примесей, особенно фосфора, который находится на предельно допустимом уровне и имеет тенденцию к росту.

Более интенсивному развитию металлургической отрасли препятствует отсутствие надежной сырьевой базы, в том числе и для ферросплавной отрасли. Разработанные и изученные железо - и хромсодержащие рудные месторождения остались на территориях других государств.

Истощение запасов обрабатываемых месторождений обострили проблемы в обеспечении качественным сырьем металлургических предприятий.

Глубокое рафинирование высоколегированных расплавов от фосфора без существенных потерь основных легирующих элементов является во многих случаях нерешенной задачей.

Одним из перспективных способом дефосфорации ферросплавов является внепечное рафинирование. Как известно исследуемые методы восстановительной дефосфорации позволяют удалять фосфор из высоколегированных расплавов без потерь легирующих элементов, однако данные способы имеют ряд существенных недостатков, которые не позволили им получить широкого применения в промышленности.

Особую актуальность данной проблеме придает непрерывный рост концентрации фосфора в товарных ферросплавах.

К тому же в настоящее время ряд потребителей товарного феррохрома предъявляют повышенные требования не только по содержанию фосфора, но и титана, а изменившаяся ситуация на рынке ферросплавов, в том числе и в России, привела к тому, что их производители стали использовать разное сырье, зачастую менее качественное, добываемое в различных регионах.

Это поставило вопрос не только в сохранении качества производимого продукта, но и нормального функционирования технологического процесса в условиях перехода от одного типа руды к другому.

Решению этих фундаментальных и практических вопросов и посвящено данное исследование, что делает его результаты актуальными в современных условиях.

Цель работы.

1. Теоретическое и экспериментальное изучение новых методов удаления фосфора из высокоуглеродистого феррохрома – шлаковыми смесями с переводом фосфора в газовую фазу.

2. Теоретическое и экспериментальное изучение возможности рафинирования феррохрома от титана за счет обработки металлического расплава хлоридами железа с переводом титана в виде летучих соединений с хлором в газовую фазу.

3. Разработка технологических приемов и обоснование условий процесса, обеспечивающих эффективное удаление фосфора и титана из феррохрома.

Научная новизна.

1. Разработан и опробован новый способ рафинирования высокоуглеродистого феррохрома от фосфора за счет одновременной шлаковой и газовой обработки при оптимально установленном уровне окисленности системы.

Предложен механизм, в соответствии с которым фосфор переходит из металла в шлак, а затем в газовую фазу в виде летучих оксидов фосфора низшей валентности.

2. Получены новые экспериментальные данные по переводу фосфора из высокоуглеродистого феррохрома в газовую фазу при помощи одновременной газовой и шлаковой обработки (зависимость степени дефосфорации феррохрома при шлаковой обработке и продувке аргоном, оксидом углерода или газовой смесью $CO-CO_2$ от количества и состава металла и шлака, расхода газа и продолжительности обработки).

3. Показана принципиальная возможность рафинирования феррохрома от титана за счет обработки металлического расплава хлоридами железа. Представлено математическое описание процесса удаления титана из металлического расплава за счет его перевода в виде летучих соединений с хлором в газовую фазу. Определены количественные зависимости степени удаления титана от основных параметров плавки (продолжительности обработки, расход аргона и др.).

Практическая значимость.

Работа выполнена в рамках Аналитической Ведомственной Целевой Программы “Развитие научного потенциала высшей школы (2009÷2010 гг.)” (проект № 2.1.2/6832). В диссертации решены следующие практические задачи:

1. Предложены технологические решения важной научно-технической проблемы по рафинированию феррохрома от вредных примесей (фосфора, титана и др.) в результате их перевода через шлак в газовую фазу.

2. Полученные в работе результаты могут быть положены в основе новых печных процессов рафинирования ферросплавов хрома.

Апробация работы:

Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях:

1. VII конгресс сталеплавильщиков, г. Магнитогорск, Россия, 2002 г.
2. Международная конференция “Проблемы и перспективы развития ферросплавного производства”, г. Актобе, Казахстан, 2003 г.
3. VII Международная конференция “Molten Slag, Fluxes and Salts”, г. Кейптаун, Южная Африка, 2004 г.

Публикации.

По теме диссертационной работы опубликовано 6 печатных работ, в том числе 1 работа в изданиях рекомендованных ВАК РФ.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, семи глав, основных выводов по работе, списка использованных источников из 147 наименований. Работа изложена на 169 страницах, содержит 49 рисунков, 24 таблицы и 7 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, ее научная новизна и практическая значимость, определены цели и задачи исследования.

В первой главе представлен обзор мирового рынка хромового сырья и феррохрома: запасы и объемы добычи хромовых руд; описание разрабатываемых месторождений, способов добычи и видов производимой продукции на основных добывающих предприятиях; динамика и тенденции развития мирового рынка хромовых руд и феррохрома. Рассмотрено влияние примеси (фосфора) на служебные характеристики стали и проведен литературный анализ существующих способов получения феррохрома с низким содержанием примеси.

Во второй главе рассмотрены вопросы удаления вредных примесей из хромсодержащих расплавов. Особое внимание уделено удалению серы, фосфора, кремния и титана.

Как уже отмечалось, в настоящее время предъявляются все более жесткие требования к качеству ферросплавов. Традиционным способом получения феррохрома с низким содержанием вредных примесей является использование чистых руд, флюсов и других компонентов, входящих в состав шихты. Истощение запасов такого сырья делает этот способ все более трудно реализуемым. Одновременно снижение содержания основного компонента и повышение доли пустой породы в руде делает необходимым снижение концентраций таких примесей как фосфора в готовом ферросплаве. Обработка расплава углеродистого феррохрома карбидом кальция не приводит к снижению концентрации фосфора.

В настоящее время отсутствуют промышленно освоенные технологии для удаления этих примесей из ферросплавов.

Создание надежного промышленного метода дефосфорации позволит значительно уменьшить стоимость производства феррохрома за счет использования более дешевого сырья.

В этой связи в данном разделе представлены дополнительные исследования по этому вопросу.

Предварительные термодинамические расчеты проводили с использованием программы “Оракул”¹, позволяющей оценить равновесные составы металла и шлака.

Основная задача исследования - это разработка способов снижения содержания титана и кремния, а также, по возможности, серы и фосфора в металле при производстве высокоуглеродистого феррохрома с помощью обработки смесями шлаков на основе системы $CaO - MgO - SiO_2$, имитирующих отвалы шлаки производства хромовых ферросплавов.

Для расчета использовали следующие исходные материалы: высокоуглеродистый феррохром, массой 180 г., химический состав представлен в таблице 1, шлак системы $CaO(30\%) - MgO(30\%) - SiO_2(40\%)$ – в количестве 12,6 г. (7 % от массы металла), а также хромовая руда (таблица 2) и железорудная руда в виде окатышей (таблица 3).

Был рассчитан 21 вариант равновесных составов металла со шлаком системы $CaO - MgO - SiO_2$ с присадками от 10 до 30 % хромовой руды или железной руды в смеси.

Таблица 1 - Химический состав углеродистого феррохрома “Elkem Rana”, (%)

<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Fe</i>	Сумма
0,95	0,17	0,016	0,055	7,6	58,08	0,32	0,085	0,15	34,2	101,626
0,93	0,17	0,016	0,054	7,48	57,15	0,31	0,084	0,15	33,65	100

Таблица 2 - Химический состав хромовой руды, (%)

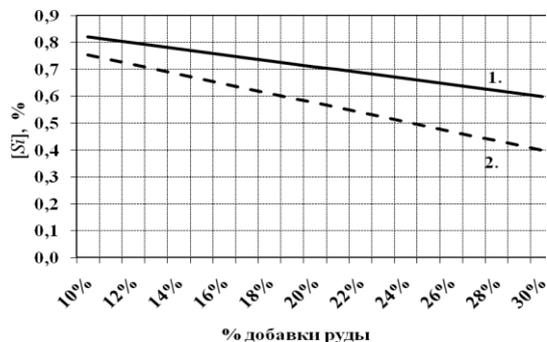
Cr_2O_3	FeO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	CaO	TiO_2	P_2O_5	Сумма
43,10	17,24	8,40	16,00	10,70	1,14	0,27	0,02	96,87
44,49	17,80	8,66	16,52	11,05	1,18	0,28	0,02	100

Таблица 3 - Химический состав железной руды, (%)

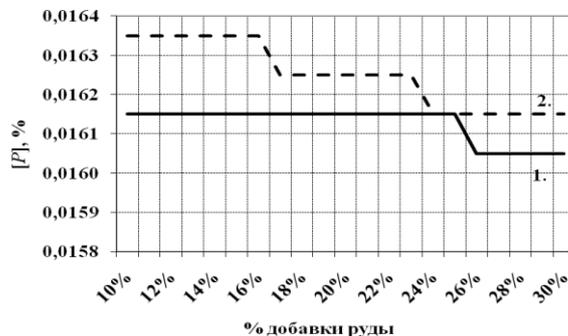
Fe_2O_3	FeO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Сумма
97,680	1,040	1,070	0,040	0,050	0,065	0,050	0,005	100

1. Программа разработана в Донецком государственном технологическом университете на кафедре “Электromеталлургия” (Украина) авторами Храпко С. А., Пономаренко А. Г. Харченко А. В. и Иноземцевой Е.Н. В настоящее время совместно с кафедрой МСиФ МИСиС (ТУ) разработана модернизированная версия программы под названием “Гиббс”.

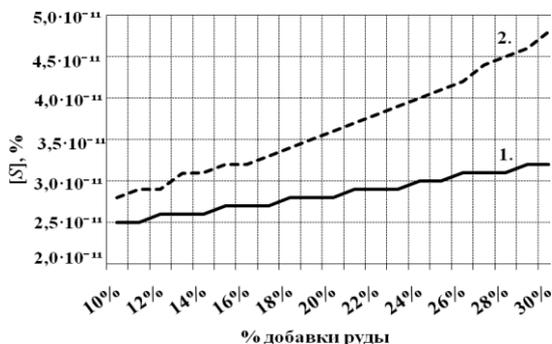
Предварительные результаты расчетов показали возможность удаления кремния из сплава за счет его обработки шлаковыми смесями, при этом концентрация кремния в расплаве снижалась с 0,93 до 0,82 % при добавке к шлаку всего 10 % хромовой руды и до 0,6 % при добавке 30 % (см. рисунок 1 (а))



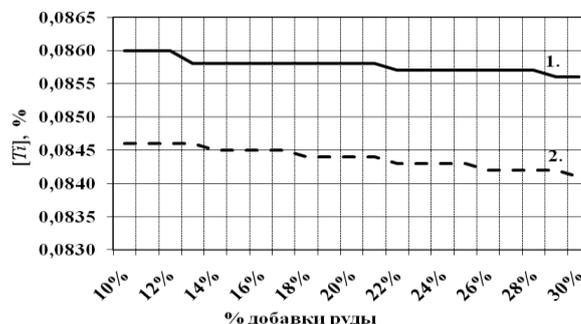
а) Концентрация Si в сплаве, %



б) Концентрация P в сплаве, %



в) Концентрация S в сплаве, %



г) Концентрация Ti в сплаве, %

Рисунок 1 - Расчетная концентрация примеси в феррохроме, отвечающая равновесию металл-шлак по программе "Оракул", %.

Цифрами на рисунке 1 обозначено:

1. – присадка в шлак хромовой руды; 2. – присадка в шлак железной руды.

Концентрация серы в расплаве снижается существенным образом с незначительными добавками рудных материалов. Присадки рудных материалов в шлак приводят к увеличению окисленности шлака и, как следствие, к ухудшению условий десульфурации.

При этом, как показано на рисунке 1 (в) в результате такой обработки конечное содержание серы в металле увеличивается с увеличением добавок руды.

Концентрация фосфора снижалась незначительно и оставалась на уровне 0,0160÷0,0163 % (см. рисунок 1 (б)), а концентрация титана оставалась практически постоянной (см. рисунок 1 (г)).

Таким образом, по результатам предварительных термодинамических расчетов, обработка металла смесями шлака не приводит к удалению фосфора и титана, но может быть использована как для удаления серы, так и кремния.

В третьей главе проведено экспериментальное исследование рафинирования высокоуглеродистого феррохрома в вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем. Фото и схема установки приведены на рисунке 2.

Для рафинирования использовали синтетические шлаки системы $CaO-SiO_2-MgO$, выплавленные из порошков оксидов в графитовом тигле и разлитые на воздухе.

Перед сплавлением шлаков исходные реактивы прокаливали на воздухе при температуре 1600 °С и полученный затвердевший шлак разбивали на кусочки размером 0,5÷1,0 см, которые использовали в последующих экспериментах.

Для исключения взаимодействия шлака с материалом тигля (Al_2O_3) использовали метод вращения тигля, когда расплав шлака располагается в лунке жидкого металла. Внутри печного пространства создавали проточную атмосферу аргона с расходом аргона около 200 см³/мин.

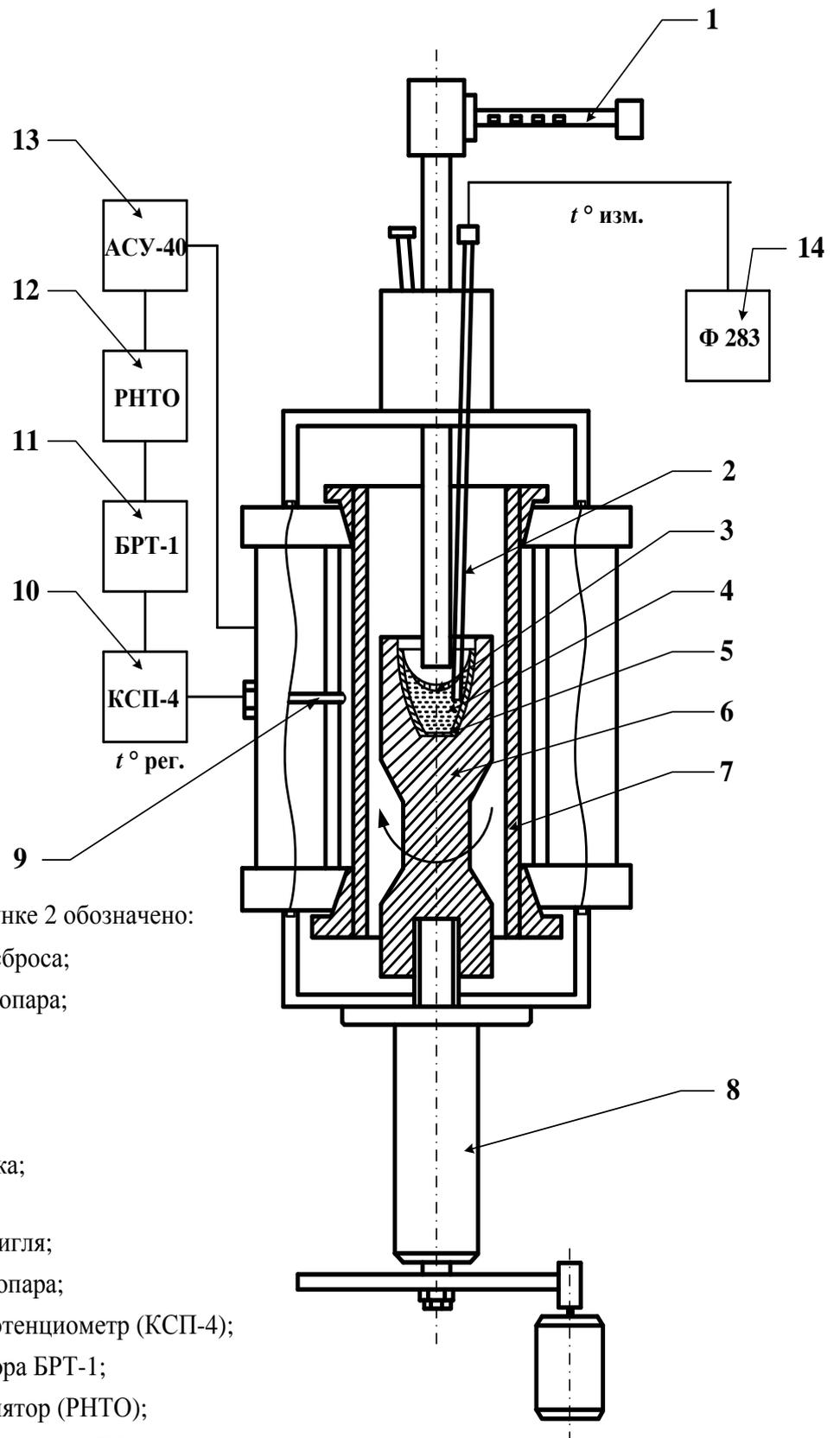
Масса металла составляла 180 г. (химический состав см. таблицу 1), а исходная масса шлака - 7 % от массы металла - 12,6 г.

Кроме того, в ряде экспериментов в жидкий шлак сбрасывали хромовую руду (см. таблицу 2), в другой серии – железную руду в виде окатышей (см. таблицу 3) в количестве около 20 % от массы шлака (2,52 г).

Металлический расплав выдерживали при температуре 1620÷1650 °С в течение 20 минут при постоянном перемешивании.

Температуру расплава до вращения измеряли погруженной вольфрам-рениевой термопарой ВР(А) 5/20 (градуировка № 3 с диаметром термоэлектродов – 0,5 мм.) в защитном алундовом колпачке.

Для получения стабилизации температуры использовали ПИД-регулятор температуры нагревателя печи. Применение штатного блока регулировки температуры печи в сочетании с реостатным устройством КСП-4, изменяющего величину сигнала термопары, установленной в непосредственной близости от нагревателя, обеспечивало точность стабилизации температуры ± 0,1 °С.



Цифрами на рисунке 2 обозначено:

1. Образцы и система сброса;
2. Измерительная термопара;
3. Шлак;
4. Металл;
5. Тигель;
6. Графитовая подставка;
7. Нагреватель;
8. Система вращения тигля;
9. Регулирующая термопара;
10. Автоматический потенциометр (КСП-4);
11. Блок ПИД регулятора БРТ-1;
12. Тиристорный регулятор (РНТО);
13. Силовой трансформатор (АСУ-40);
14. Цифровой вольтметр (Ф 283 М1).

Рисунок 2 – Схема установки.

После стабилизации теплового режима, но до приведения тигля во вращение, термопару извлекали из металла и в дальнейшем ориентировались на показания внешней термопары-регулятора, измеряющую температуру над поверхностью металла.

После расплавления металла и стабилизации температуры (1600 °С) тигель приводили во вращение со скоростью 180÷200 об/мин.

Поверхность металла при этом принимала форму параболоида вращения. В установившемся режиме вращения в лунку металла сбрасывали кусочки шлака и наводили в центре “металлического” параболоида “шлаковый” параболоид.

Затем в тигель с расплавом сбрасывали выплавленный заранее шлак известного химического состава, металл и шлак перемешивали в течение 10, 20, 30 и 40 минут при температуре 1600 °С.

После этого печь выключали и охлаждали в атмосфере аргона. После охлаждения сплав и шлак тщательно отделяли друг от друга и от материала тигля и проводили их химический анализ.

На рисунке 3 представлена схема, демонстрирующая методику проведения экспериментов и образцы металла и шлака после проведения опытов.

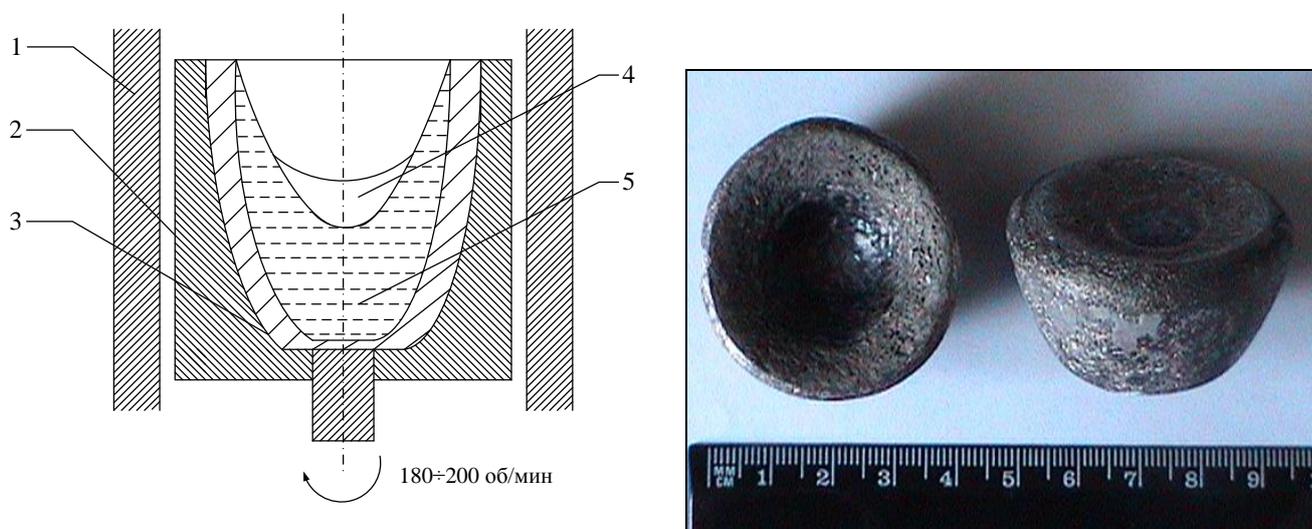


Рисунок 3 - Схема методики проведения эксперимента и полученные образцы.

Цифрами на рисунке 4 обозначено: 1. Графитовый нагреватель; 2. Графитовая подставка; 3. Тигель (Al_2O_3); 4. Шлак и 5. Металл

Данные химического анализа сплава при выплавке с хромовой рудой и с железной рудой приведены на рисунке 4.

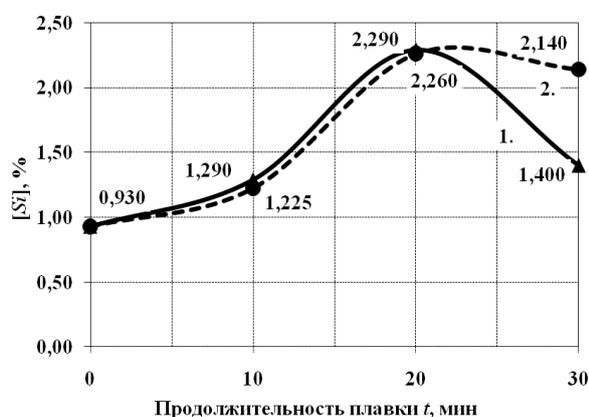
Согласно предварительным термодинамическим расчетам концентрация кремния в металлическом расплаве должна была снижаться за счет его взаимодействия со шлаком. Однако экспериментально этот факт обнаружен не был.

Содержание титана, как и прогнозировалось из расчетов, практически не изменялось, и было на уровне $0,09 \pm 0,1$ % во всех экспериментах.

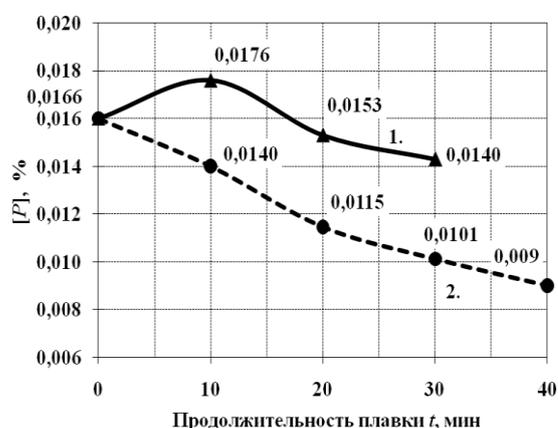
В то же время, шлаковая обработка способствовала активному удалению серы из металлического расплава. В проведенных экспериментах степень десульфурации составила около 60 %.

Кроме того, экспериментальные условия обеспечили однозначное уменьшение концентрации фосфора в расплаве. Этот эффект наблюдался как после обработки металлического расплава шлаком с хромовой рудой, так и с добавками железной руды.

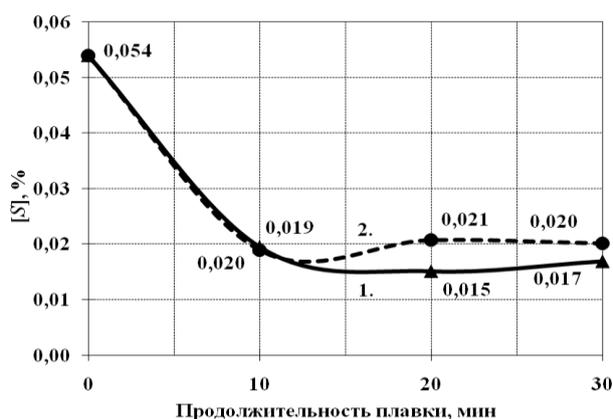
Так, например, концентрация фосфора снизилась с 0,0166 до 0,0140 % (степень дефосфорации составила около 15 %) после обработки шлаком с хромовой рудой в течение 30 мин. Подобная обработка сплава шлаком с железной рудой приводила к снижению фосфора до 0,0101 % (степень дефосфорации около 40 %).



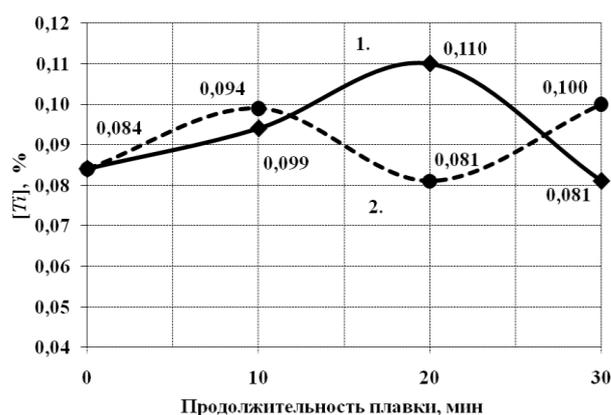
а) Концентрация Si в сплаве, %



б) Концентрация P в сплаве, %



в) Концентрация S в сплаве, %



г) Концентрация Ti в сплаве, %

Рисунок 4 - Кинетические кривые изменения состава металла.

Цифрами на рисунке 4 обозначены присадки в шлак хромовой (1) и железной (2) руды.

В четвертой главе проведено исследование поведения фосфора в металле. Для объяснения процесса дефосфорации сделан ряд предположений и расчетов. В частности, можно ожидать, что в результате шлаковой обработки фосфор из сплава переходит в шлак, что позволило получить уравнение взаимосвязи различных параметров:

$$[P]_{\text{кон}} = \frac{\left([P]_{\text{нач}} + (P)_{\text{нач}} \cdot \left(\frac{M_{\text{шл}}}{M_{\text{ме}}} \right) \right)}{\left(1 + \left(\frac{M_{\text{шл}}}{M_{\text{ме}}} \right) \cdot L_p \right)} \quad (1)$$

Подставив значения исходных параметров (количество металла и шлака и начальную концентрацию фосфора в металле) по уравнению (1) и варьируя L_p , начальным содержанием фосфора в шлаке, можно получить равновесные конечные концентрации фосфора в сплаве.

Результаты расчета (исходные данные: $M_{\text{ме}} = 180$ г., $M_{\text{шл}} = 12$ г., $L_p = 1 \div 14$, $[P]_{\text{нач}} = 0,0166$ %, и $(P)_{\text{нач}} = 0 \div 0,2$ %) представлены на рисунке 5.

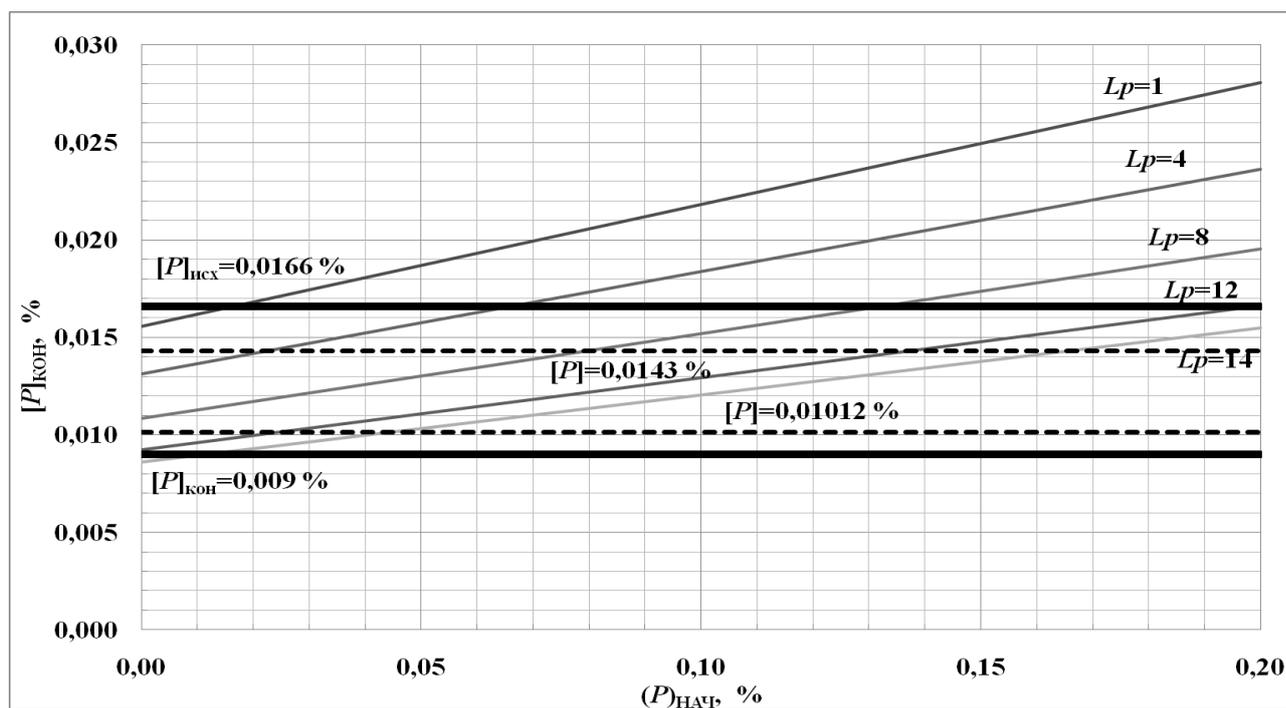


Рисунок 5 – Зависимость конечной концентрации фосфора в металле от исходной концентрации фосфора в шлаке (в условиях равновесия).

Как видно из представленных расчетов, для достижения конечной концентрации фосфора в металле $[P]_{\text{кон}} = 0,009$ % необходимо иметь коэффициент распределения

фосфора между металлом и шлаком $L_p=14$. Однако этому противоречат известные литературные данные и полученные экспериментальные результаты. Таким образом, предположение о переходе фосфора в шлак не верно.

Удаление фосфора из металлического расплава путем испарения тоже теоретически невозможно из-за очень низкого его равновесного парциального давления над расплавом.

Удаление фосфора осуществляется в газовую фазу в виде некоторых летучих соединений.

Для простоты механизм удаления фосфора можно представить состоящим из двух стадий – вначале фосфор из металла переходит в шлак по следующей реакции:



а затем из шлака в газовую фазу:



Или суммарная реакция:



$$K_p = \frac{P_{PO}}{P_{O_2}^{1/2} \cdot [P]} \quad (5)$$

Для сплава, насыщенного углеродом, на границе металл-шлак P_{O_2} строго определено равновесием с углеродом.

Тогда, при заданной T :

$$K_p = \frac{0,0018}{0,0166} = 0,1084 \quad (6)$$

значение $P_{PO}=0,0018$ получено по результатам расчета, по программе “*TERRA*”²..

На основании анализа проведенных экспериментальных плавок оценена временная зависимость степени дефосфорации расплава. Необходимое расчетное время t ,

2. В программе “*TERRA*”, созданной в Московском государственном технологическом университете им. Н. Э. Баумана под руководством проф., д.т.н. Трусова Б. Г. реализован метод нахождения состава и свойств произвольных систем в приближении локального термодинамического равновесия.

мин, для достижения заданной конечной концентрации фосфора в металле $[P]_{КОН}$, %, будет иметь следующий вид:

$$t = \left[[P]_{КОН} - \frac{1}{K_P} \cdot \ln [P]_{КОН} - [P]_{НАЧ} + \frac{1}{K_P} \cdot \ln [P]_{НАЧ} \right] \cdot \frac{22420 \cdot M_{Me}}{30,974 \cdot 100 \cdot W_{Ar}} \quad (7)$$

Тогда, подставив в уравнение (7) экспериментальные значения (начальную и конечную концентрации фосфора), расход аргона ($W_{Ar}=200$ см³/мин), массу сплава и константу равновесия, получим зависимость конечной концентрации фосфора в расплаве (или степень дефосфорации) от продолжительности обработки шлаком.

Результаты расчета приведены на рисунке 6.

Следовательно для того чтобы снизить содержание фосфора в сплаве на 40 % в результате обработки шлаковым расплавом с железной рудой при данных условиях необходимо затратить порядка 30 мин. Обработка шлаковым расплавом с хромовой рудой на начальной стадии приводит к некоторому увеличению содержания фосфора.

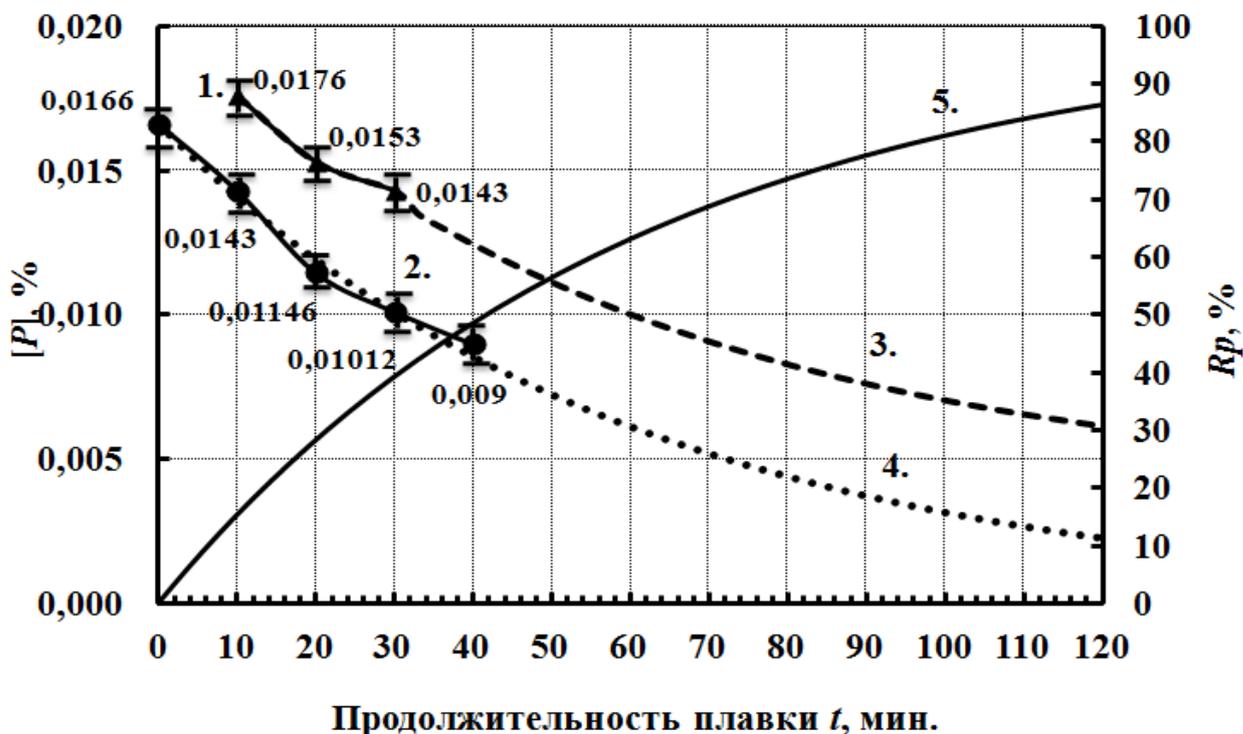


Рисунок 6 – Расчетные и экспериментальные значения по дефосфорации феррохрома шлаковыми смесями с переходом фосфора в газ.

Цифрами на рисунке 6 обозначено:

- 1. и 2. – экспериментальные значения с присадками хромовой ▲ и железной ● руды;
- 3. и 4. – расчетные значения; 5. – расчетная зависимость степени дефосфорации R_p , %.

Вероятно, это связано с повышенным содержанием фосфора в хромовой руде. Другими словами, дефосфорация феррохрома начинается с более высокой начальной концентрации фосфора.

В пятой главе описана методика и обсуждены результаты проведенного дополнительного эксперимента для подтверждения предложенной схемы удаления фосфора.

В наклонной индукционной печи, расплавили феррохром, массой ~ 1900 г., затем на зеркало металла навели шлак системы $CaO - MgO - SiO_2$, массой ~ 100 г. для защиты от окислительной атмосферы.

Дополнительно на поверхность расплава подавалось дутье аргоном с расходом $W_{Ar} = 200 \text{ см}^3/\text{мин}$. Для поддержания в системе постоянного P_{O_2} при достижении необходимой температуры ($T = 1615 \text{ }^\circ\text{C}$) в шлак дополнительно вводили расчетное количество кокса в количестве 15 г.

В соответствии с предложенной теорией за счет перераспределения фосфор переходит из металла в шлак. А уже из шлака, образуя соединения с нулевой валентностью, уходит в газовую фазу. Таким образом, происходит двух ступенчатое удаление фосфора из металла в газовую фазу через шлаковый расплав с искусственным поддержанием окисленности системы.

Временную зависимость степени дефосфорации сплава определяли по уравнению (7). Результаты расчетов представлены на рисунке 7.

При расходе аргона $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ концентрация фосфора в металле снижается очень слабо на $0,004 \%$ с $0,0166 \%$ до $0,0162 \%$. Полученное экспериментальное значение полностью совпадает с расчетными данными. Для более успешного удаления фосфора из металла необходимо иметь гораздо больший расход аргона.

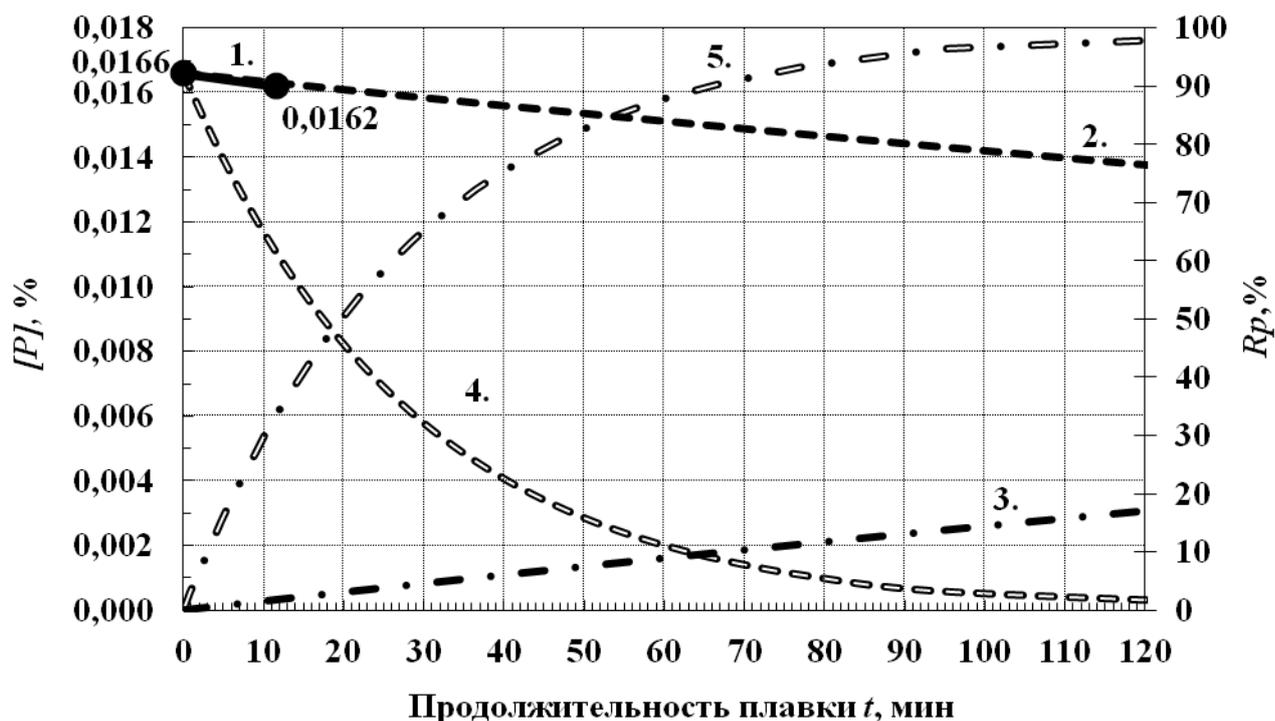


Рисунок 7 – Изменение концентрации фосфора в сплаве для условий в индукционной печи.

Цифрами на рисунке 7 обозначено:

1. и 2. - экспериментальная и расчетная зависимость $[P] = f(t)$ при $W_{Ar} = 200$ см³/мин;
- 3.- R_p при $W_{Ar} = 200$ см³/мин;
4. - расчетная зависимость $[P] = f(t)$ при $W_{Ar} = 4500$ см³/мин;
5. - R_p при $W_{Ar} = 4500$ см³/мин.

Так для удаления фосфора на 40 % из металла массой около 1900 г. за 11,6 мин необходим расход аргона 4500 см³/мин

В шестой главе рассмотрена возможность замены аргона, газовой смесью CO/CO_2 , присутствующей практически в неограниченном количестве на ферросплавных предприятиях.

В серии экспериментов была проведена комплексная оценка влияния углерода в металле при продувке феррохрома смесью газов CO/CO_2 с использованием синтетического шлака системы $CaO-SiO_2-MgO$ на степень удаления фосфора.

Для этого в одном случае исходный феррохром, заданного химического состава (таблица 1) с $[C] = 7,5$ % продували смесью 90 % CO + 10 % CO_2 с расходом 200 см³/мин с добавкой синтетического шлака.

Масса феррохрома (m_{Me}) составляла 200 г., а масса шлака ($m_{ШЛ}$) – 10 % от m_{Me} - 20 г. Температура процесса $T = 1610$ °С. Замеры P_{O_2} проводили методом ЭДС.

Для снижения начальной концентрации $[C]$, % в металле добавляли электролитический хром (см. таблицу 4), феррофосфор (FeP) (см. таблицу 5) и чистое железо.

Таблица 4 - Химический состав электролитического хрома НПО “Тулачермет”, %

<i>Cr</i>	<i>C</i>	<i>Fe</i>	<i>Si</i>	<i>Ni</i>	<i>S</i>	<i>Cu</i>	<i>Al</i>	<i>Pb</i>	<i>O₂</i>	<i>N₂</i>
99,317	0,02	0,008	0,01	0,005	0,01	0,003	0,006	0,001	0,600	0,02

Таблица 5 - Химический состав феррофосфора, %

<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>S</i>	<i>Fe</i>
22,5	5,3	5,0	0,3	остальное

При $[C] = 5,5$ % и $[C] = 6,5$ % металл продували чистым CO , а при $[C] = 5,5$ % - смесью 83 % CO + 13 % CO_2 , при этом расход смеси и % добавки шлака во всех экспериментах одинаков.

Наибольший эффект достигнут при $[C]_{ИСХ} = 4,5$ %, при этом степень дефосфорации R_p составляет 31 %, чем ниже $[C]_{ИСХ}$, тем удаление фосфора проходит полнее (см. рисунок 8 и 9).

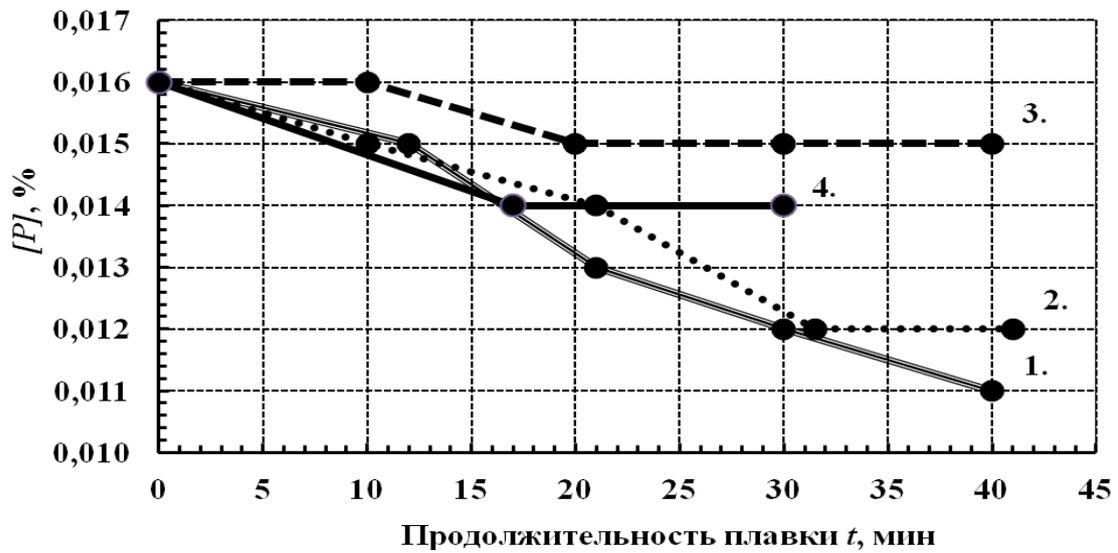


Рисунок 8 - Экспериментальная зависимость концентрации фосфора в металле $[P]$, % от продолжительности плавки t , мин.

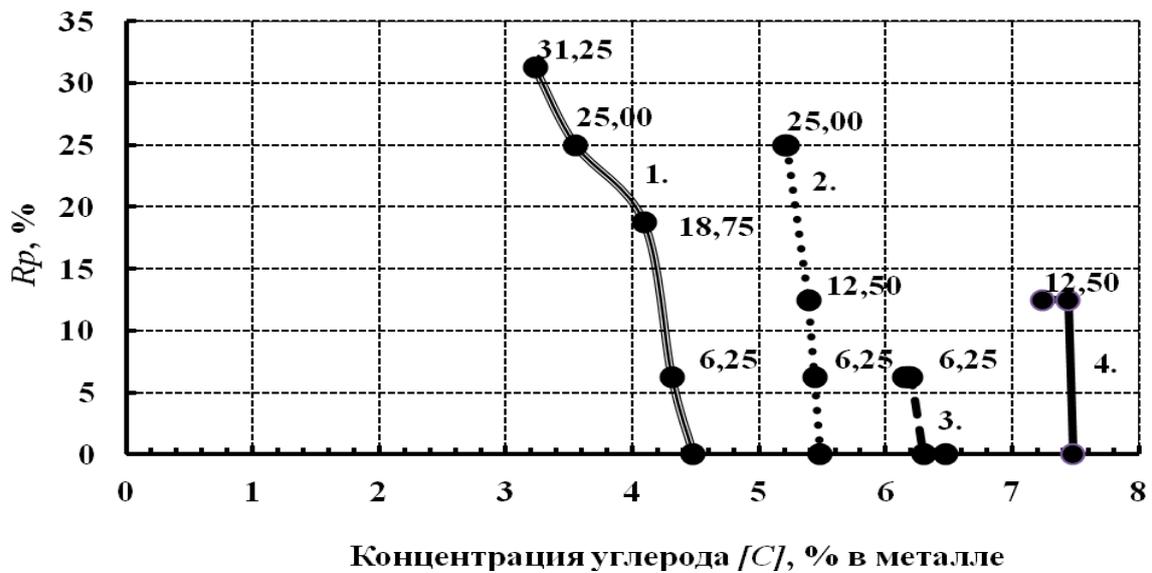


Рисунок 9 - Зависимость степени дефосфорации R_p , % от концентрации углерода в металле $[C]$, %.

Цифрами на рисунке 8 и 9 обозначены:

1. Продувка смесью $CO=87\%$ и $CO_2=13\%$ при $[C]=4,5\%$;
2. Продувка $CO=100\%$ при $[C]=5,5\%$;
3. Продувка $CO=100\%$ при $[C]=6,5\%$;
4. Продувка смесью $CO=90\%$ и $CO_2=10\%$ при $[C]=7,5\%$;

Как показано на рисунке 10 подобная газовая и шлаковая обработка эффективна при определенных условиях - $[C] = 5,5 \%$.

При этом, чем выше концентрация углерода в металле $[C]$, %, тем больше восстановительная область и тем самым равновесное P_{O_2} ниже (см. рисунок 11).

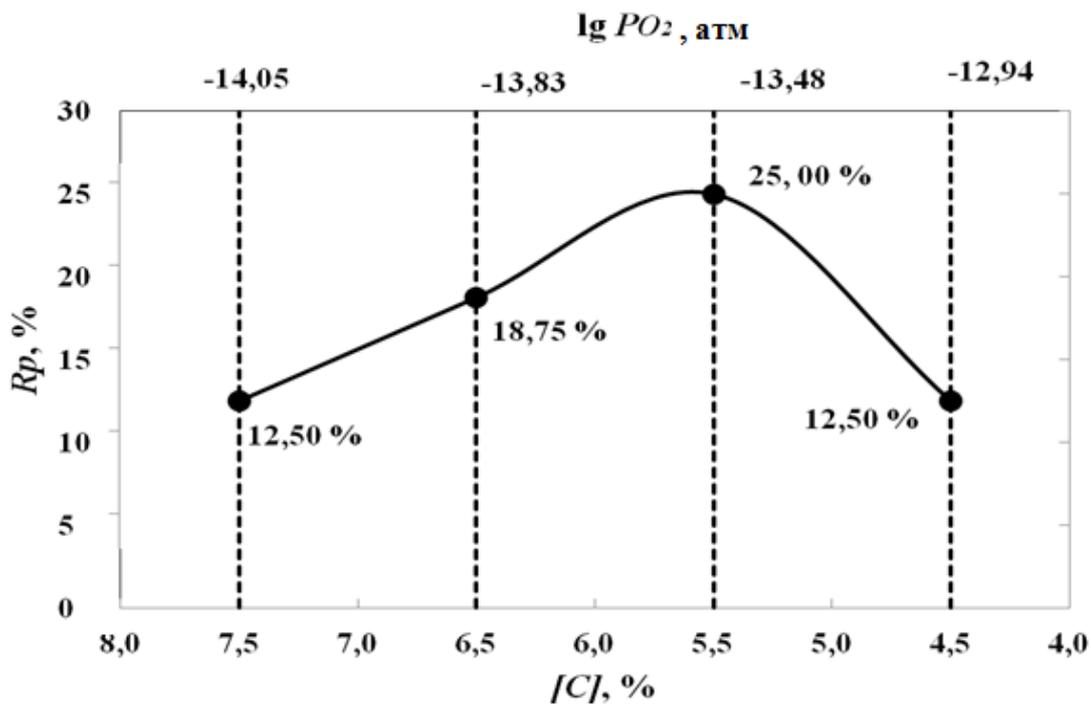


Рисунок 10 – Область газовой и шлаковой обработки.

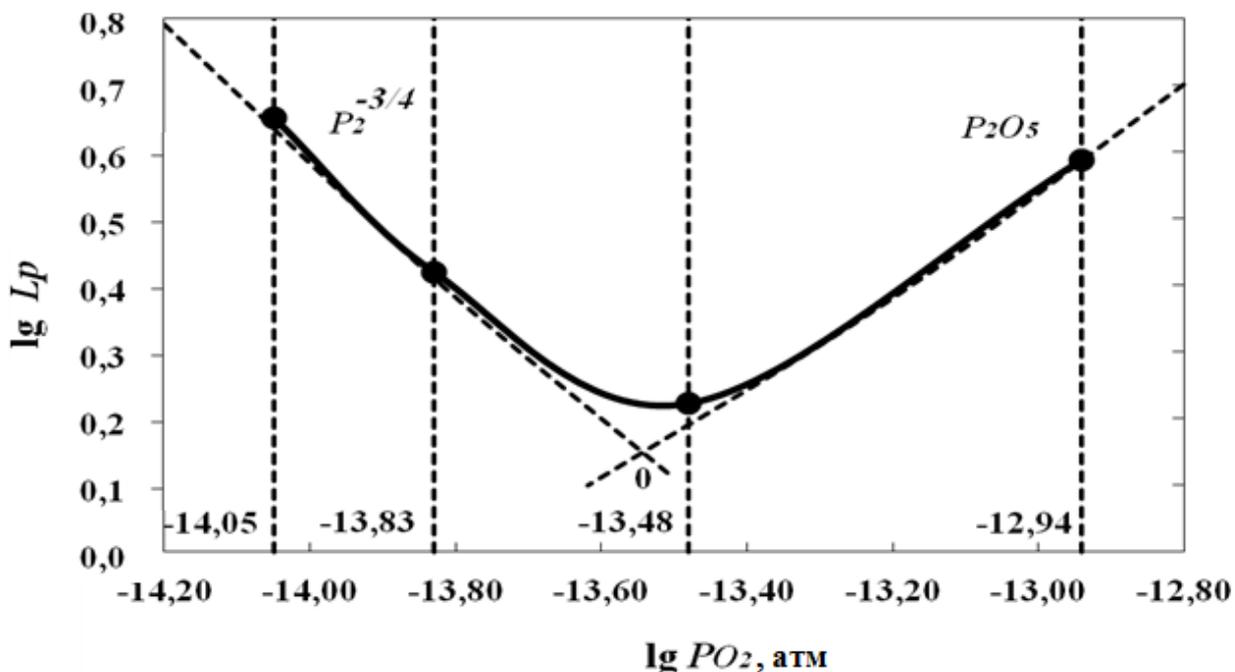


Рисунок 11 – Зависимость $\lg L_p$ от $\lg P_{O_2}$.

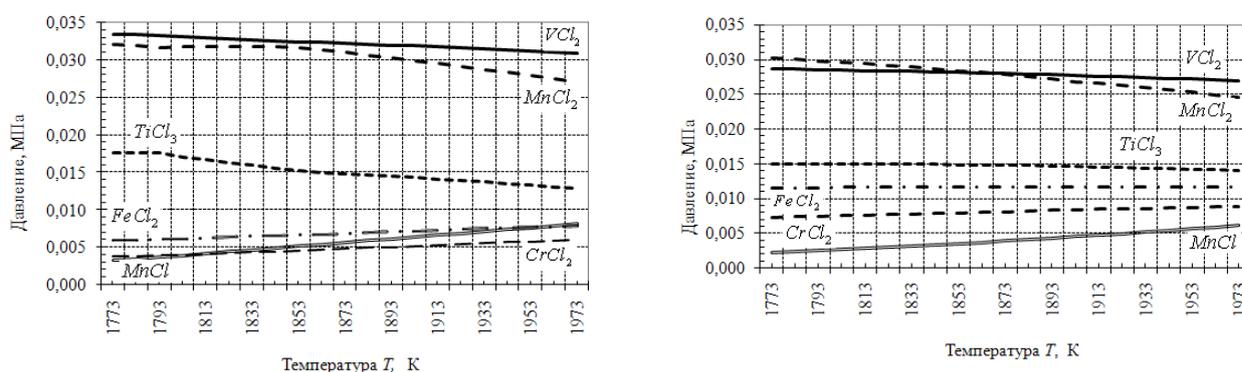
В седьмой главе рассмотрен вопрос удаления титана из феррохрома. Так как проведенные исследования, описанные ранее, не позволяют удалить титан из расплава, а в настоящее время ряд потребителей товарного феррохрома предъявляют повышенные требования к содержанию титана. К тому же эта тема до недавнего времени абсолютно не изучалась, и какие-либо исследования в этой области отсутствуют. В представляемой работе сделана попытка расчетным путем оценить возможность решения этой проблемы.

По программе “TERRA” рассчитан состав газовой фазы, находящейся в равновесии с расплавом, при обработке сплавов хрома хлоридами.

В качестве реагентов были рассмотрены следующие хлориды $FeCl_2$, $FeCl_3$, $COCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ и NH_4Cl .

Наиболее обнадеживающие результаты для удаления титана показали хлориды $FeCl_2$ и $FeCl_3$.

Результаты расчетов обработки расплава феррохрома хлоридами $FeCl_2$ и $FeCl_3$ представлены на рисунке 12.



а) $FeCl_2$

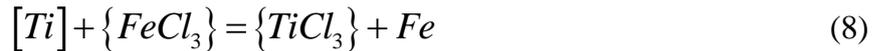
б) $FeCl_3$

Рисунок 12 - Состав газовой фазы, при обработке расплава хлоридом.

Как видно из представленных результатов удаление титана из сплава в газовую фазу возможно в виде $TiCl_3$.

При температуре T процесса 1600 °С концентрация $TiCl_3$ в газовой фазе составит 0,01487 МПа при использовании $FeCl_2$ и 0,01471 МПа при использовании $FeCl_3$. Поэтому в качестве приемлемого хлорирующего элемента предложено использовать $FeCl_3$. Аналогичные расчеты, проведенные с другими хлоридами, такими как $COCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ и NH_4Cl которые показали более плохие результаты по удалению титана из феррохрома.

Реакция удаления титана в газовую фазу имеет вид:



Константа этой реакции (8) имеет вид:

$$K_P = \frac{P_{TiCl_3} \cdot a_{Fe}}{f_{Ti} \cdot [Ti] \cdot P_{FeCl_3}} \quad (9)$$

При $a_{Fe}=1$, $f_{Ti}=1$, $P_{FeCl_3}=1$ и $P_{TiCl_3}=0,015$, имеем:

$$K_P = \frac{P_{TiCl_3}}{[Ti]} = \frac{0,015}{0,085} = 0,176 \quad (10)$$

Для математического процесса описания процесса детанизации феррохрома определена зависимость концентрации титана в металле от кинетических параметров, которая имеет следующий вид:

$$t = \frac{\left[\left([Ti]_{КОН} - [Ti]_{ИСХ} \right) - \left(\frac{\ln [Ti]_{КОН} - \ln [Ti]_{ИСХ}}{K_P} \right) \right] \cdot 22420 \cdot m_{Me}}{W_{Ar} \cdot 100 \cdot \mu_{Ti}} \quad (11)$$

Зная расход аргона $W_{Ar}=200$ см³/мин., найдем время t , необходимое для удаления титана из металла.

Получено, что при использовании $FeCl_3$ содержание титана в результате 30 мин обработки достигает порядка 0,042 %, что на 48 % ниже его концентраций при выплавке с хромовой рудой ($[Ti]=0,081$ %) и на 58 % ниже, чем при обработке шлаком с железной рудой ($[Ti]=0,1$ %). Для того чтобы снизить исходное содержание титана на 40 % необходимо затратить 23 мин при расходе аргона 180 см³/мин и массе металла 180 г.

Для подтверждения проведенных расчетов были проведены три серии экспериментов.

В первой серии в расплавленный металл (феррохром) в количестве 150 г., заданного состава (см. таблицу 4) с $[Ti]_{ИСХ}=0,084$ % при достижении заданной температуре $T=1600 \div 1610$ °С, сбрасывали контейнер с синтетическим шлаком системы $CaO-SiO_2-MgO$, в количестве 15 г. (10 % от m_{Me}) и хлорирующий реагент $FeCl_3$ в количестве 4,5 г. (3 % от m_{Me}) и продували аргоном $W_{Ar}=200$ см³/мин в вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем “печи Таммана”.

Через заданное количество времени из тигля отбирали пробы металла на химический анализ $[Ti]$.

С целью увеличения степени удаления титана в металле (R_{Ti}) и снижения времени t , мин была проведена вторая серия экспериментов, в которой при равных начальных условиях был увеличен расход аргона в два раза – $400 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Как и в первом случае наблюдался выброс дыма с последующим интенсивным вспениванием шлака. По всей вероятности, это связано с тем, что половина порции хлорида $FeCl_3$ не успевала раствориться в шлаке и улетала. Для более полного растворения хлорида $FeCl_3$ в шлаке и исключения выброса была предложена подача двумя равными порциями через определенный промежуток времени - третья серия экспериментов с расходом $W_{Ar} = 200 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Результаты экспериментов и расчетные зависимости концентрации титана в металле $[Ti]$, % и степени удаления титана R_{Ti} , % от продолжительности плавки t , мин представлены на рисунке 13 и 14.

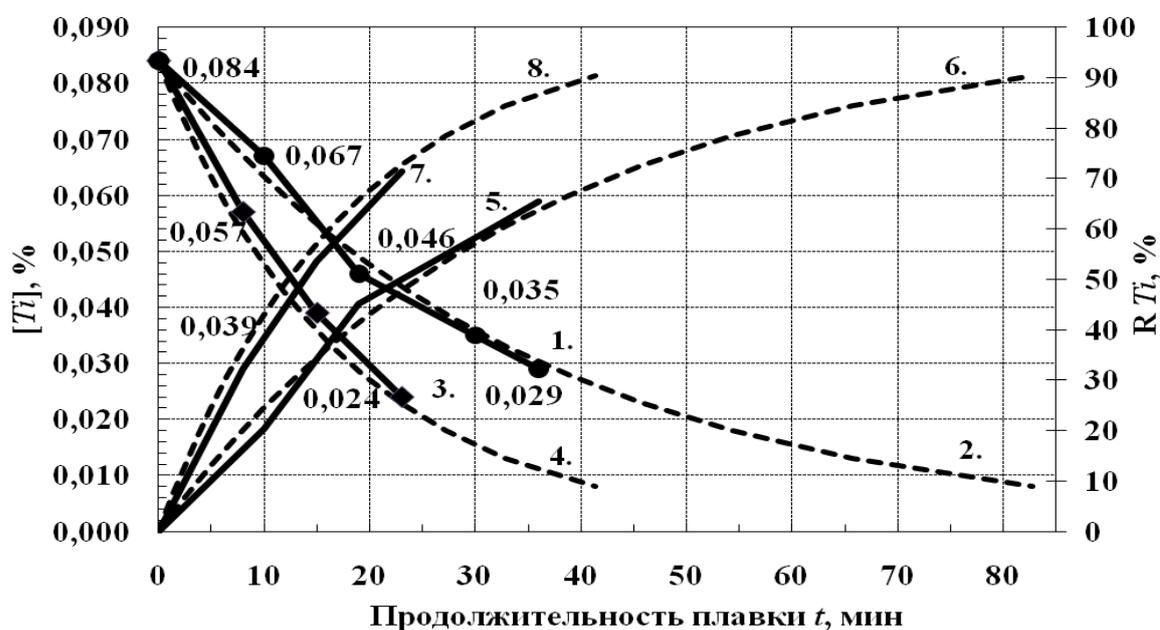


Рисунок 13 - Экспериментальные и расчетные зависимости концентрации титана в металле $[Ti]$, % и степени удаления титана R_{Ti} , % от продолжительности плавки t , мин при расходе аргона $W_{Ar} = 200$ и $400 \text{ см}^3/\text{мин}$ при подаче одной порции.

Цифрами на рисунке 13 обозначено:

1. и 3.- экспериментальная зависимость $[Ti] = f(t)$ при расходе аргона $W_{Ar} = 200$ и 400 $\text{см}^3/\text{мин}$; 2. и 4. - расчетная зависимость $[Ti] = f(t)$ при расходе аргона $W_{Ar} = 200$ и 400 $\text{см}^3/\text{мин}$; 5 и 7. - экспериментальная зависимость $R_{Ti} = f(t)$ при расходе аргона 200 и 400 $\text{см}^3/\text{мин}$; 6. и 8. - расчетная зависимость $R_{Ti} = f(t)$ при расходе аргона 200 и 400 $\text{см}^3/\text{мин}$; ● и ▲ – экспериментальные значения концентрации титана в металле $[Ti]$, % при расходе аргона 200 и 400 $\text{см}^3/\text{мин}$.

Согласно предварительным расчетам использование хлорирующего реагента $FeCl_3$ позволяет достичь около $0,035\%$ $[Ti]_{КОН}$ в течение 30 мин., что подтвердилось в проведенном эксперименте – при продувке аргоном, с расходом $W_{Ar} = 200$ $\text{см}^3/\text{мин}$ в течение этого времени $[Ti]_{КОН}$ достигла $0,035\%$ при этом R_{Ti} составила $58,33\%$. Это почти на 65% ниже, чем показания содержания $[Ti]_{КОН}$ при выплавке с железной рудой ($[Ti]_{КОН} = 0,081\%$) и на 57% ниже, чем с хромовой рудой ($[Ti]_{КОН} = 0,1\%$) (см. рисунок 15).

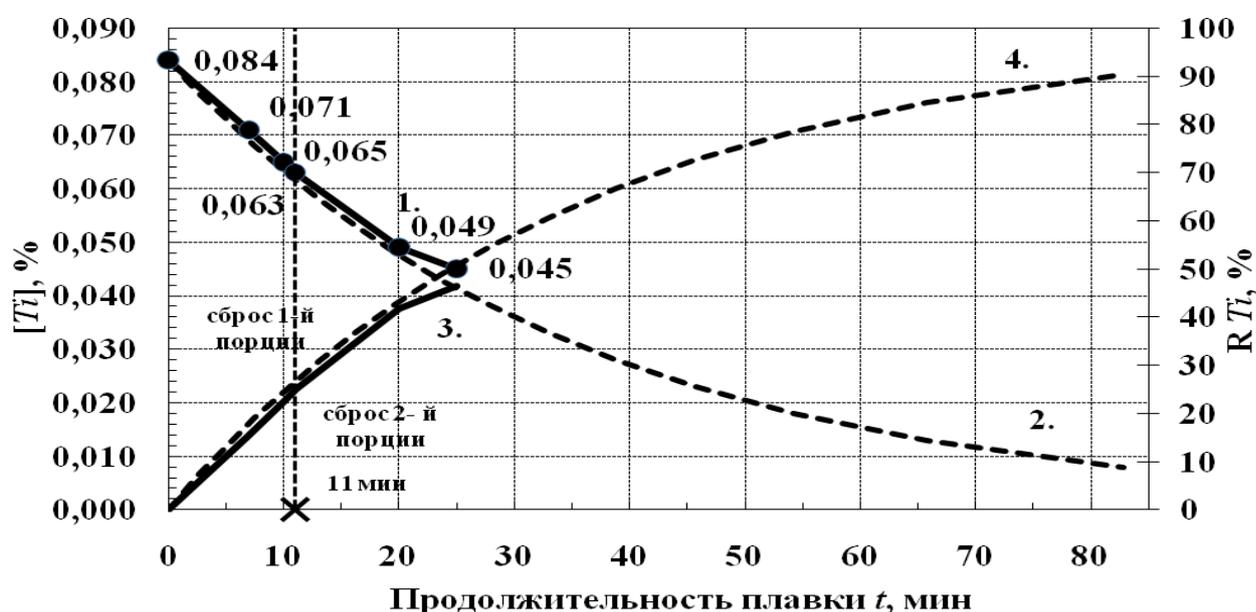


Рисунок 14 - Экспериментальные и расчетные зависимости концентрации титана в металле $[Ti]$, % и степени удаления титана R_{Ti} , % от продолжительности плавки t , мин при расходе аргона $W_{Ar} = 200$ $\text{см}^3/\text{мин}$ при сбросе двух равных порций.

Цифрами на рисунке 14 обозначено:

1. и 2.- экспериментальная и расчетная зависимости $[Ti] = f(t)$;
- 3 и 4. - экспериментальная и расчетная зависимости $R_{Ti} = f(t)$.
- - экспериментальные значения концентрации титана в металле $[Ti], \%$.

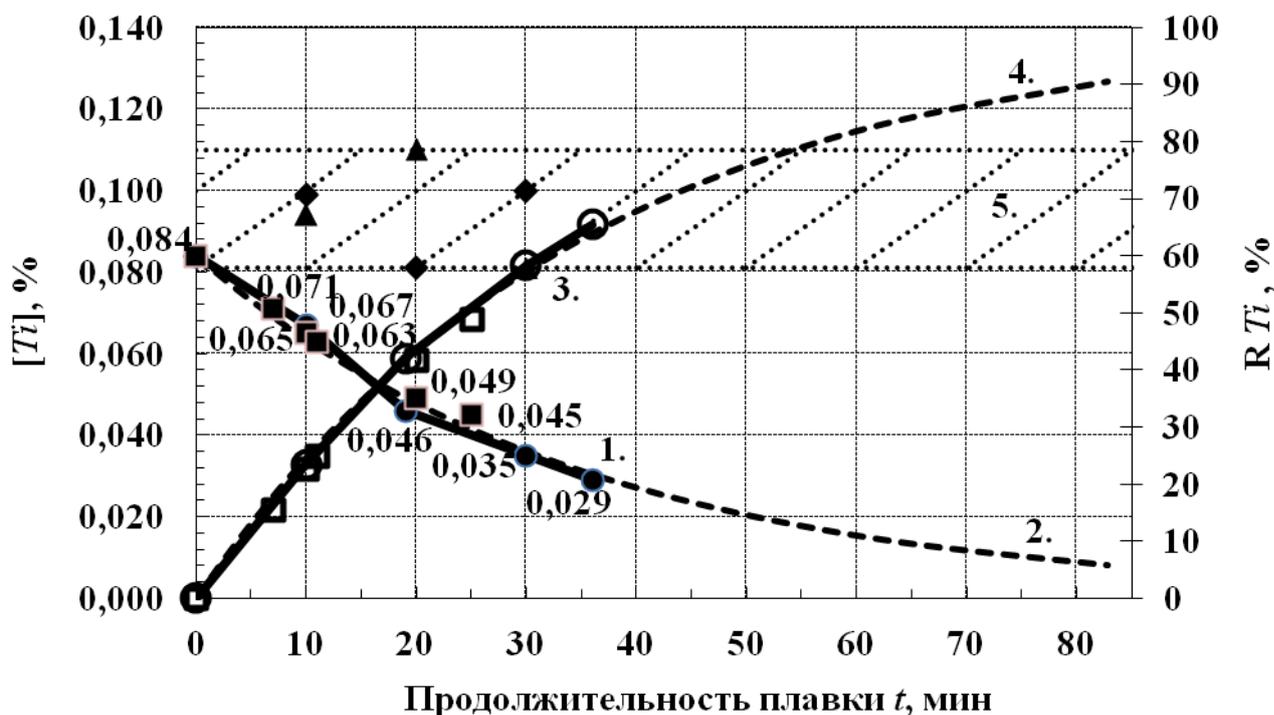


Рисунок 15 – Зависимости удаления Ti из металла в газовую фазу.

Цифрами и значками на рисунке 15 обозначено:

1. и 2. – экспериментальная и расчетная зависимости $[Ti] = f(t)$ при обработке $FeCr$ хлоридом $FeCl_3$;
3. и 4. – экспериментальная и расчетная зависимости $R_{Ti} = f(t)$;
5. - заштрихованная область - экспериментальные данные с добавками хромовой ▲ и железной руды ◆; ● и ■ - экспериментальные значения концентрации титана в металле $[Ti], \%$ при подаче одной порцией и двумя порциями с расходом аргона $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ при обработке хлоридом $FeCl_3$ с соответствующими значениями ○ и □ – $R_{Ti}, \%$

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучены процессы рафинирования жидкого высокоуглеродистого феррохрома путем обработки шлаками системы $CaO-SiO_2-MgO$. При уровнях окисленности системы металл-шлак в пределах $\lg P_{O_2} = -12 \dots -14$ атм. Такая обработка не приводит к удалению кремния и титана из металлического расплава. При $\lg P_{O_2} \sim -13,5$ атм. наблюдается активное удаление фосфора из металла. Сера всегда удаляется из металла в шлак. Степень десульфурации составляет 60 %.

2. Предложен механизм удаления фосфора из расплава феррохрома в газовую фазу в виде летучих оксидов фосфора низкой валентности. Осуществлено математическое описание данного процесса, при котором удаление фосфора проходит по двухстадийной схеме: вначале фосфор переходит из металла в шлак, а затем в газовую фазу в виде летучих соединений типа PO .

3. Оптимальной для развития процесса газовой дефосфорации феррохрома является содержание углерода в металле равное 5,5 %. Это содержание углерода обеспечивает такой уровень окислительно - восстановительного потенциала системы, при котором фосфор, растворенный в шлаковом расплаве, обладает валентностью близкой к нулю, оказывается слабо связанным с расплавом и имеет возможность его покинуть в газовую фазу. При больших или меньших концентрациях углерода в феррохроме фосфор в шлаке находится в сильно связанной с расплавом восстановленной или окисленной форме и в газовую фазу не удаляется.

4. Получены экспериментальные зависимости степени дефосфорации феррохрома при одновременной обработке шлаками системы $CaO-SiO_2-MgO$ и аргоном, оксидом углерода или газовой смесью $CO-CO_2$ от количества присадок хромовой и железной руд, расхода газа и продолжительности обработки. Максимальная степень дефосфорации составила 40 % при продолжительности обработки 30 минут.

5. Установлена возможность эффективного удаления титана из феррохрома при обработке расплава металла хлоридами железа. Максимальная достигнутая степень удаления титана из феррохрома составила 70 % при расходе хлорида железа в 3 % от массы металла.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ

1. Дубачев А. В., Корчагин К. А., Косырев К. Л., Павлов А. В. Исследование процесса рафинирования высокоуглеродистого феррохрома шлаковыми смесями // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 2002. № 1. –с. 21-25;
2. Дубачев А. В., Косырев К. Л., Павлов А. В. Исследование процесса дефосфорации углеродистого феррохрома // “10-летие Новотроицкого филиала” МИСиС, М.: “Учеба”, 2002;
3. Dubachev A. V., Korchagin K. A., Kossyrev K. L. and Pavlov A. V. Refining of High-Carbon Ferrochrom by Slag Mixtures // Steel in Translation, 2002, Vol. 32 No. 1, pp. 52-58;
4. Дубачев А. В., Павлов А. В., Косырев К. Л. Газовое рафинирование феррохрома от фосфора и титана // Труды 7 конгресса сталеплавильщиков, М.: ОАО “Черметинформация”, 2002 – с. 372-377;
5. Дубачев А. В., Павлов А. В., Косырев К. Л. Газовое рафинирование феррохрома от фосфора и титана // Международная конференция “Проблемы и перспективы развития ферросплавного производства” Актюбинский завод ферросплавов, ОАО “ТНК “Казхром” г. Актобе, 2003 – с. 342-350;
6. Kossyrev K. L., Pavlov A. V. and Dubachev A. V. Impurities removal from high carbon ferrochromium by treatment with slag mixtures / VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts - The South African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, South Africa, January 25-28, 2004. – p. 659-662.
7. Заявка на выдачу патента РФ № 2011151451. Способ удаления титана из высокохромистых расплавов / К. Л. Косырев., А. В. Павлов., А. В. Дубачев., Г. И. Котельников., Ю. В. Главатских., Ю. В. Шурыгина, Р. М. Мустафин; Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС” (НИТУ “МИСиС”) - № 2011151451.; заявл. 19.12.2011.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность за поддержку, ценные обсуждения, полезные консультации и оказанное содействие по теме диссертации и проведении экспериментов д.т.н. проф. каф. МСиФ НИТУ “МИСиС” Павлову А. В.

