

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

На правах рукописи

Краснянская Ирина Алексеевна

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ УДАЛЕНИЯ ФОСФОРА И СЕРЫ ИЗ
ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАФИНИРОВАНИЯ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА В ПЕЧАХ
БАРБОТАЖНОГО ТИПА

специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель:
к.т.н. Подгородецкий Г.С.

Москва, 2015 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ОБЗОР ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ПОВЕДЕНИЮ ФОСФОРА В ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ.....	9
1.1 Фосфор в промышленности. Общая характеристика	9
1.2 Обзор представлений о механизмах поведения фосфора в различных условиях	10
1.2.1 Восстановление фосфата кальция углеродом	10
1.2.2 Прямое разложение фосфата кальция.....	12
1.2.3 Механизмы выделения фосфора в газовую фазу.....	12
1.3 Поведение фосфора в различных технологических процессах	15
1.3.1 Производство фосфора в фосфорных печах	15
1.3.2 Фосфор в аглодоменном процессе	16
1.3.3 Фосфор в сталеплавильном и ферросплавном производстве.....	20
1.3.4 Дефосфорация шлаков.....	25
1.3.5 Поведение фосфора в процессах жидкофазного восстановления.....	31
1.4 Обзор теоретических и экспериментальных данных по поведению серы в металлургических процессах	34
1.4.1 Сера в аглодоменном процессе.....	34
1.4.2 Сера в сталеплавильном производстве	35
1.4.3 Поведение серы в жидкофазных процессах	37
1.5 Обзор теоретических представлений о термодинамике шлаковых расплавов	38
Выводы по главе.....	45
ГЛАВА 2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ФОСФОРА В СИСТЕМАХ $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ И $\text{FeO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	48
2.1 Расчет энергий смешения $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ и $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$	48
2.2 Расчет активностей компонентов шлакового расплава системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	50
2.3 Расчет активностей компонентов шлакового расплава системы $\text{FeO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	57
Выводы по главе.....	60
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ФОСФОРА И СЕРЫ В ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВАХ $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ И $\text{FeO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	61
3.1 Исследование поведения фосфора в шлаковых расплавах системы $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	61
3.1.1 Методика проведения экспериментов	61
3.1.2 Результаты экспериментов и их обсуждение	65

3.2 Исследование поведения фосфора в шлаковых расплавах системы $\text{FeO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	66
3.2.1 Методика проведения экспериментов	66
3.2.2 Результаты экспериментов и их обсуждение	67
3.2.3 Кинетический анализ процесса дефосфорации	74
3.2.4 Исследование зависимости удаления фосфора из оксидных расплавов от содержания $\text{Fe}_{\text{общ}}$	80
3.2.5 Оценка парциального давления кислорода в системе	85
3.2.6 Удаление серы в барботажном процессе	88
3.2.7 Получение особо чистого металла при разделении жидкофазного процесса получения чугуна на плавильный и восстановительный этапы	92
Выводы по главе	95
ГЛАВА 4 ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧУГУНА ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ	96
4.1 Двухзонная печь жидкофазного восстановления. Методика расчета материального и теплового балансов	96
4.2 Оценка экономической эффективности производства стали с использованием чугуна жидкофазного восстановления	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	108
ПРИЛОЖЕНИЕ А Пример расчета активностей и коэффициентов активностей компонентов оксидного расплава	114
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Образцы шлакового расплава различного состава	120
ПРИЛОЖЕНИЕ В Результаты мессбауэровской спектроскопии образцов расплава	122
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Химический состав образцов расплава, полученных в ходе экспериментов по изучению поведения фосфора и серы в железистых оксидных расплавах	124
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Патенты	125
ПРИЛОЖЕНИЕ Е Справка о внедрении результатов исследования	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. К шихте для производства чугуна и стали предъявляются повышенные требования по содержанию фосфора и серы. Однако при современном состоянии ресурсной базы выполнение этих требований встречает все больше трудностей. С одной стороны истощается сырьевая база черной металлургии, делаются попытки вовлечения в промышленную переработку руд и концентратов, содержащих повышенные концентрации фосфора и серы. С другой стороны продолжается накопление техногенных материалов, содержащих высокие концентрации фосфора и сера, таких как красные шламы, пиритные огарки и т.д., которые не перерабатываются в промышленности, в том числе и по этой причине.

Классическая агло-коксо-доменная схема производства чугуна позволяет 97 – 99% от исходного количества серы в рудах и концентратах переводить в газовую фазу и шлак на стадиях подготовки сырья и в доменной плавке, при этом хорошо известны методы снижения содержания серы в чугуне. К ним относятся: варьирование основности и минерального состава шихтовых материалов при производстве окатышей и агломератов, повышение основности доменного шлака. Хорошо отработана технология внедоменной десульфурации чугунов методами ковшевой металлургии. Для глубокой десульфурации чугуна проводят внедоменную десульфурацию металлическим магнием. Для достижения содержания серы в готовой стали на уровне 0,005-0,008 % также применяют внепечную десульфурацию.

Гораздо сложнее производить кондиционные по фосфору чугуны и стали из шихтовых материалов, содержащих повышенные концентрации фосфора.

Как известно, в аглодоменном процессе практически нет условий для борьбы с вносимым с шихтовыми материалами фосфором, до 95 % фосфора, содержащегося в шихте для доменной плавки, переходит в чугун, и при дальнейшем производстве стали необходимо проводить дефосфорацию. Удаление фосфора из стали до марочных значений концентраций в некоторых случаях затруднено, особенно это касается дефосфорации легированных сталей. Существующие методы удаления фосфора (дефосфорация с применением высокоосновных шлаков, газовая дефосфорация) не отвечают в полной мере основным требованиям к процессу: простоте включения в технологическую схему, низкой стоимости проведения процесса. Таким образом, при производстве кондиционного чугуна и стали необходимо жестко лимитировать и тщательно контролировать содержание фосфора в исходных шихтовых материалах.

В ферросплавных печах наблюдается удаление фосфора в газовую фазу в значительных количествах (до 30 % в зависимости от условий). Такая степень газификации фосфора объясняется отсутствием шахты, в которой фосфор мог бы вновь осаживаться на сырьевых материалах.

В существующих внедоменных методах производства чугуна, основанных на технологиях барботажного типа, таких как Ромелт, Hismelt, AusIron и т.д. создаются условия, значительно отличающиеся от условий, характерных для доменных печей. Так в них отсутствует столб шихты, процессы протекают в жидкой шлаковой ванне, температура конечного металла – 1400-1550 °С. Соответственно распределение компонентов между продуктами плавки также отлично от доменного процесса. Основная часть фосфора переходит в шлак и газ, а в металл – не более 30 %. Кроме того, установлено, что часть фосфора (до 30 %) переходит в газовую фазу. Однако даже при таком распределении фосфора между продуктами плавки в процессах Ромелт, Hismelt и т.д. содержание фосфора в чугуне превышает значения, принятые для большинства марок кондиционных чугунов.

По результатам опытных плавки процесса Romelt установлено, что удаление серы из шихтовых материалов в газовую фазу достигает 90 %. Высокая степень удаления серы в газовую фазу в барботажных процессах обусловлена наличием окислительных условий в околофурменных зонах в ванне расплава. Однако одновременно с окислительной в ванне существует и восстановительная зона (вне зоны продувки).

Ведение процесса получения металла из рудных материалов в два этапа – плавление и восстановление - позволит избежать взаимного влияния процессов окисления и восстановления и добиться более полного рафинирования расплава от фосфора и серы. При этом особый интерес представляет поведение фосфора и серы в оксидных расплавах при отсутствии металлической фазы в системе. Поэтому вопросы дефосфорации и десульфурации оксидных расплавов в условиях высокого (более 10^{-8} атм) парциального давления кислорода являются актуальными.

Целью настоящей работы является исследование поведения фосфора и серы в оксидных расплавах для разработки технологии получения чистых по фосфору и сере чугунов, в том числе из низкосортных железных руд и техногенных отходов. Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследование механизма распределения фосфора и серы между фазами в металлургических процессах;
2. Исследование влияния различных факторов на поведение фосфора и серы в оксидных расплавах;
3. Экспериментальное подтверждение возможности получения чугуна с низким содержанием фосфора и серы при разделении процесса на два этапа: плавление и восстановление;

4. Разработка практических рекомендаций по осуществлению оптимального технологического режима жидкофазного двухстадийного процесса получения металла из рудных материалов.

Теоретической основой для данной работы послужили труды в области исследований доменного, сталеплавильного процессов, барботажных печей и термодинамики шлаков. В частности, публикации таких авторов, как Семин А.Е., Падерин С.Н., Михайлов Г.Г., Роменец В.А., Усачев А.Б., Туркдоган Е.Т., Гельд П.В. и др.

Научная новизна:

1. Установлен механизм дефосфорации кислых оксидных растворов при парциальном давлении кислорода 10^{-8} - 10^{-1} атм. Установлено, что при уменьшении содержания катионов трехвалентного железа в расплаве и уменьшении отношения CaO/SiO_2 дефосфорация происходит полнее;

2. Показано, что скорости процессов дефосфорации и десульфурации оксидных расплавов не зависят от концентраций фосфора и серы (при их содержании менее 1%) и описываются кинетическими уравнениями нулевого порядка;

3. Установлено, что лимитирующей стадией процесса дефосфорации кислых шлаковых расплавов, содержащих оксиды железа, является диффузионный массоперенос в жидкой фазе; величина кажущейся энергии активации процесса дефосфорации оксидных расплавов, содержащих оксиды железа, составила 140 ± 56 кДж/моль.

Практическая значимость результатов работы:

1. Обосновано разделение барботажного процесса получения металла из рудных материалов на плавильный и восстановительный периоды для обеспечения наиболее полного удаления фосфора и серы;

2. Определены оптимальные технологические параметры процесса получения особо чистых по фосфору и сере чугунов при производстве металла из первородного и техногенного сырья;

3. Разработана балансовая математическая модель двухзонной печи барботажного типа;

4. Результаты работы использованы при разработке технологии и технических решений политопливного газогенератора в соответствии с госконтрактом № 14.578.21.0065 от 20.10.2014 г.; результаты работы использованы при разработке предложения по перспективному внедрению технологий внедоменного получения металла в условиях ОАО «Амурметалл».

Апробация результатов работы. Выступление на XI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство» (г. Старый Оскол, 3-5 декабря 2014 г.).

По результатам работы опубликовано 8 печатных работ, 3 из которых в журналах, рекомендованных ВАК, получены 2 патента.

На защиту выносятся:

1. Механизм газовой дефосфорации кислых шлаковых расплавов при парциальном давлении кислорода в диапазоне 10^{-8} - 10^{-1} атм в условиях барботажа;
2. Результаты термодинамического моделирования поведения фосфора в оксидных расплавах;
3. Результаты кинетического анализа процесса дефосфорации и десульфурации оксидных расплавов;
4. Результаты анализа влияния общего содержания железа в расплаве на степень удаления фосфора в газовую фазу;
5. Практические рекомендации по осуществлению технологических режимов для процессов получения металла из рудных материалов с возможностью предварительного рафинирования расплава от серы и фосфора.

Личный вклад автора: непосредственное участие автора в получении исходных данных и лабораторных экспериментах, обработка и интерпретация экспериментальных данных, разработка математической модели двухзонной печи барботажного типа, подготовка основных публикаций по выполненной работе.

Достоверность результатов подтверждается применением современных методов химического анализа (спектрометр iCAP 6300 Radial View фирмы Thermo Fisher Scientific Inc. (США), анализатор серы и углерода Leco CS-230 IH (США), микрорентгеноспектральный анализатор Superprobe 733 фирмы Jeol с использованием энергодисперсионного спектрометра Inca Energy), хорошей воспроизводимостью и согласованностью результатов эксперимента, представительным объемом экспериментов. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

Структура диссертационной работы. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованных источников из 88 наименований, 6 приложений. Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 39 таблиц, 34 рисунка, 6 приложений.

Список основных публикаций автора по теме исследования:

1. Экспериментальное изучение механизма удаления фосфора из оксидных расплавов системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ в газовую фазу / Краснянская И.А., Подгородецкий Г.С. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 2014. №5. С. 41-46.
2. Кинетический анализ процесса дефосфорации синтетических оксидных расплавов // Краснянская И.А., Подгородецкий Г.С., Падерин С.Н. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 2014. №7. С. 5-9.

3. Removal of Phosphorus from $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ Melts to the Gas Phase // Krasnyanskaya I.A., Podgorodetskii G.S. // Steel in Translation. 2014. Vol. 44, №5. P. 345-349.

4. Removal of Phosphorus from Synthetic Oxide Melts // Krasnyanskaya I.A., Podgorodetskii G.S., Paderin S.N. // Steel in Translation. 2014. Vol. 44, №7. P. 477-480.

5. Дефосфорация и десульфурация кислых оксидных расплавов с последующим получением чугуна // Краснянская И.А., Подгородецкий Г.С., Падерин С.Н. // Metallurg. 2015. №10.

6. Изучение кинетики процесса дефосфорации синтетических оксидных расплавов // Краснянская И.А., Подгородецкий Г.С., Падерин С.Н. // XI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство: материалы Одиннадцатой Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, 3-5 декабря 2014 г.. С. 55-58.

7. Способ переработки железосодержащих материалов в двухзонной печи: пат. 2541239 Рос. Федерация. 2013135552/02: заявл. 30.07.2013; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4. 6 с.

8. Способ пирометаллургической переработки железосодержащих материалов: пат. 2542050 Рос. Федерация. 2013135554/02: заявл. 30.07.2013; опубл. 20.02.2015, Бюл. № 5. 6 с.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ПОВЕДЕНИЮ ФОСФОРА В ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

1.1 Фосфор в промышленности. Общая характеристика

Фосфор является довольно распространенным элементом, в земной коре его содержание составляет 0,12 %. В природных соединениях существует только ^{31}P , в чистом виде в природе не встречается.

Как известно, фосфор (порядковый номер в таблице Менделеева 15, атомная масса 30,97 г/моль) имеет много модификаций и соединений, характеризуется полиморфизмом. Известны такие его разновидности как белый, красный, черный фосфор, множество соединений фосфора с кислородом.

Можно отметить, что некоторые соединения фосфора не соответствуют своим общепринятым названиям, что обуславливается историческими причинами. В частности, ранее предполагалось, что такое соединение как пятиокись фосфора, которое имеет большое значение в металлургических реакциях, имеет состав PO_5 , откуда и пошло название, в то время как на самом деле данное соединение имеет стехиометрическую формулу P_2O_5 .

Фосфатные руды представлены апатитами и фосфоритами. Апатиты – минералы магматического происхождения, фосфориты – осадочного. В основном мировые запасы фосфатного сырья представлены фосфоритами.

Апатиты имеют общую формулу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{X})_2$, где X может быть представлен F, OH, Cl, а апатит является, соответственно, фторапатитом, гидроксиапатитом и хлорапатитом. Основными примесями в руде являются CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, F, Cl, Na₂O, K₂O, а также иногда органические примеси и тяжелые металлы. В апатитовых рудах содержание фосфора колеблется в пределах 3-17 %.

В фосфоритах фосфатная часть представляет собой в основном фторкарбонатапатитом. Содержание P_2O_5 в фосфоритах колеблется от 5 до 30 %. Наиболее значительные запасы фосфатных руд сосредоточены в США, Марокко, Китае, на территории бывшего Советского Союза.

Фосфоритные руды кроме примесей содержат влагу, гидраты, карбонаты. Поэтому перед подачей в печь сырье подвергают специальной подготовке – сушка, декарбонизация, укрупнение мелких фракций сырья.

В условиях значительного истощения запасов фосфорных руд в качестве сырья для производства фосфора могут использоваться шлаки металлургического производства [1], так как в них содержание фосфора достигает в некоторых случаях нескольких процентов.

Основные физико-химические свойства окислов фосфора представлены в таблице 1.1 [2].

Таблица 1.1 - Физические свойства оксидов фосфора

Формула	Температура кипения, °С	Теплота испарения, ккал/моль	Константы в уравнениях давления пара ^а				Температура плавления, °С	Теплота плавления ^б , ккал/моль
			A _{тв.}	B _{тв.}	A _{жидк.}	B _{жидк.}		
P ₄ O ₁₀ (Н-форма)	360 ^б	16,2	4963	9,716	3542	7,666	420	6,5
(P ₂ O ₅) _n (О-форма)	605	(18,7)	7958	11,169			562	(7,7)
(P ₂ O ₅) _n (О'-форма)	605	18,7	7411,5	10,431	4088	6,536	580	5,2
(PO ₂) _n	-	-	-	-	-	-	Возгоняется	-
P ₄ O ₆	175,4	-	-	-	-	-	23,8	-

^аlogr_{см} = -A/T + И

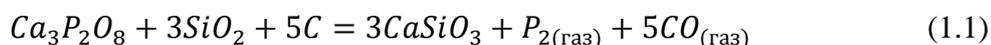
^бТемпература возгонки

^вДля пара, состоящего из молекул P₄O₁₀

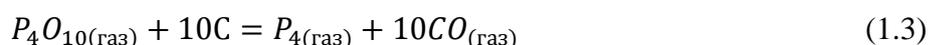
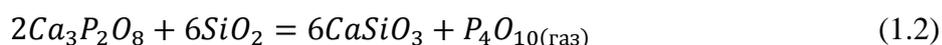
1.2 Обзор представлений о механизмах поведения фосфора в различных условиях

1.2.1 Восстановление фосфата кальция углеродом

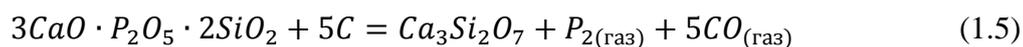
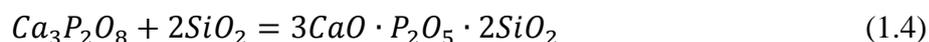
Впервые фосфор был получен Велером в 1829 году восстановлением фосфата кальция твердым углеродом в присутствии оксида кремния [3]:



Для объяснения механизма процесса восстановления фосфата кальция была предложена схема, разделенная на стадии:

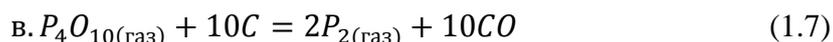
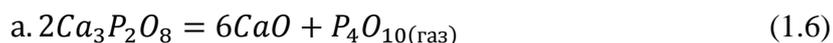


Кроме того, было высказано предположение об образовании на первой стадии силикофосфата кальция с последующим его восстановлением углеродом:



Долгое время считалось, что восстановление фосфата кальция углеродом возможно только в присутствии оксида кремния. Однако это предположение было опровергнуто тем, что при высоких температурах (более 1595 К) достигается практически полное восстановление фосфата кальция.

Это позволило предположить, что восстановление фосфата кальция идет по схеме, где первая стадия – диссоциация фосфата кальция, а вторая – восстановление газообразного оксида фосфора углеродом:



Как известно, фосфат кальция очень прочное соединение, и константа равновесия первой реакции намного меньше единицы. Однако эта стадия зависит от давления фосфорного ангидрида над расплавом, и при его удалении из системы в присутствии углерода равновесия в первой стадии смещается вправо. Эта закономерность подтверждается тем, что степень восстановления зависит от скорости газа над фосфатом кальция. Есть экспериментальные данные по выходу фосфора в атмосфере азота, когда при скорости газа 245 мл/мин выход фосфора составил 45,8%, а при 1685 мл/мин – 53,2% [4, стр. 48].

Экспериментально было доказано, что в отсутствие кремнезема имеет место твердофазная взаимодиффузия углерода и фосфатных ионов [4, стр. 48]. Таким образом, может идти непосредственное взаимодействие фосфата с углеродом, и предположения о существовании промежуточных стадий становятся излишними.

Таким образом, оксид кремния может сильно влиять на процесс восстановления фосфата кальция, однако его влияние заключается в связывании CaO и вытеснения его из фосфата, что ускоряет диссоциацию фосфата, а также увеличивается энергия активации [4, стр. 48], однако взаимодействие фосфата кальция с углеродом возможно и без присутствия оксида кремния в системе.

Гельд [5, стр. 564] полагал, что реакция восстановления фосфата кальция углеродом идет в несколько стадий с предварительным образованием CO:



Однако он же указывает на то, что экспериментальные данные по возможности восстановления фосфата кальция сильно отличаются [5, стр. 592-593]. Кроме того, даже малое количество CO₂ в газовой фазе сильно тормозит эту реакцию. Экспериментально же было показано, что восстановление фосфата кальция окисью углерода возможно только в присутствии кремнезема, хотя и в этом случае процесс развит мало [5, стр. 592-593].

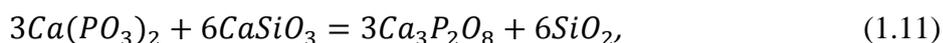
В работе [6] предполагается, что оксид углерода реагирует не с фосфатом кальция, а с оксидами фосфора, образующимися при разложении $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в присутствии кремнезема:



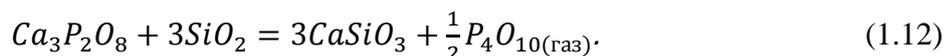
так как эта реакция возможна уже при 1000 °С, что согласуется с экспериментальными данными [7].

1.2.2 Прямое разложение фосфата кальция

При температурах металлургии прямое разложение фосфата кальция не наблюдается, что подтверждается многими исследованиями [2, 5, стр. 557, 8, 9]. Даже в условиях высокого вакуума (10^{-1} - 10^{-3} Па) и температуре до 1670-1870 К термическая диссоциация фосфата кальция не наблюдается [4, стр.48]. При этом отмечено, что разложение пирофосфата ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) и метафосфата кальция ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) проходит довольно легко [9]. Таким образом, в ряду орто-, пиро-, мета- и полифосфат термическая стойкость уменьшается. Этим объясняется и тот факт, что метафосфат кальция легко реагирует с CaSiO_3 по реакции:



Однако добавление оксида кремния SiO_2 может значительно влиять на протекание этой реакции, но экспериментальные данные для данного процесса сильно отличаются – от полного отрицания течения этой реакции [9] до почти полного замещения пятиоксида фосфора на оксид кремния с образованием CaSiO_3 по реакции [5, стр. 558-559]:



Белов указывает, что экспериментально взаимодействие Ca_3PO_4 и SiO_2 не обнаружено [4, стр.49].

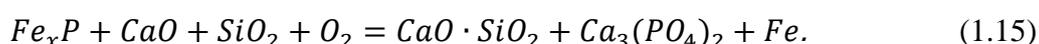
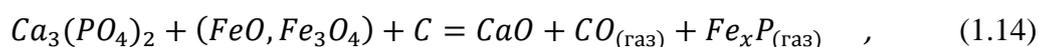
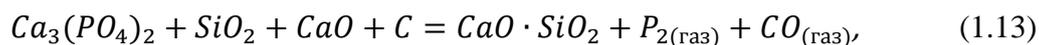
Тем не менее, SiO_2 и Al_2O_3 , присутствующие в шихте, способны образовывать с CaO достаточно прочные химические соединения. Возникновение силикатов или алюминатов сопровождается значительным выделением тепла, а значит, следует ожидать, что их присутствие в системе может значительно облегчать вытеснение пятиоксида фосфора из фосфата кальция и замещение его SiO_2 или Al_2O_3 .

1.2.3 Механизмы выделения фосфора в газовую фазу

В практике производства считается, что газообразные соединения фосфора в металлургических процессах находятся в виде P , P_2 , P_4 , PO , PO_2 , P_4O_6 и P_4O_{10} . Все эти оксиды могут находиться в газовой фазе над расплавом, но особенная роль отводится P_2 , PO и PO_2

[10,11]. Куликов И.С. [12] приводит данные о том, что при производстве стали (температура ≈ 1900 К) состав газообразных оксидов фосфора представлен в основном PO и PO_2 , если окислительный потенциал системы определяется равновесием $Fe-FeO_x$. При повышении окислительного потенциала фосфор может присутствовать в виде газообразного P_2O_5 .

В литературе описываются способы обработки расплава феррофосфора кислородом или другим окислителем с получением стали и газообразной пятиокси фосфора P_2O_5 в присутствии окиси кальция. В патенте 2373141 RU [13] рассматривается распространенный способ обработки фосфатного сырья и приводится следующая схема:

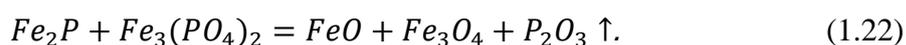
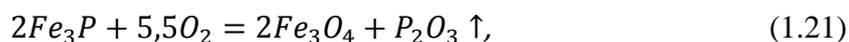
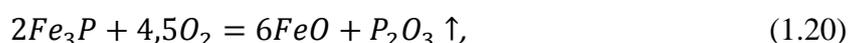
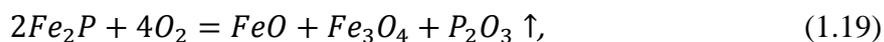
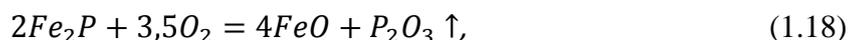


Как видно из приведенной схемы, в процессе вновь образуется некоторое количество фосфата кальция, и он идет на повторную обработку с получением газообразного фосфора, что очевидно делает подобный процесс нерациональным и требует дополнительных энергозатрат.

В этом же патенте [13] предлагается способ, при котором практически весь фосфор из руды переводится в феррофосфор Fe_xP в восстановительном реакторе, затем извлекается из феррофосфора в виде трехокси фосфора P_2O_3 способом парциального окисления и окисление трехокси фосфора до пятиокси фосфора. В таком случае предлагается следующая схема. В восстановительном реакторе протекают следующие реакции:



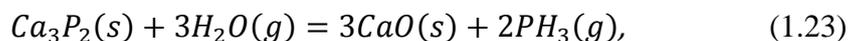
Образовавшийся феррофосфор в окислительном реакторе продувают кислородом, при этом проходят следующие реакции:



Авторы отмечают, что необходимым условием эффективности такой схемы (с переводом до 95% фосфора в газовую фазу) является массовое соотношение расхода кислорода и феррофосфора в единицу времени не более 0,63, так как при повышенном расходе кислорода фосфор окисляется не до трехокси, а до пятиокси и соединяется в нелетучий фосфат железа $Fe_3(PO_4)_2$.

В фосфорных печах получают газообразный фосфор восстановлением из руды в присутствии оксида кремния. При производстве фосфора в фосфорных печах в отходящих газах

присутствует небольшое (менее 1% об.) количество фосфина (PH_3), что объясняется наличием в печи водяных паров, но при конденсации в кислой среде ($\text{pH}=1,7-2,8$, за счет присутствия P_4O_6) фосфин полностью разлагается [14, стр 49]. В статье [15] отмечается, что значительное количество фосфина может образовываться, например, при охлаждении шлаков после дефосфоризации расплава силикомарганца, особенно при наличии в реакционной зоне паров воды:



В данной работе исследовались шлаки состава $\text{CaO-CaF}_2(-\text{SiO}_2)$ и расплав SiMn . Также исследователями было установлено, что на выделение фосфина оказывает влияние содержание CaO в шлаке (до 20%). Стоит отметить, что в данной статье рассматривалось такое соединение фосфора, как Ca_3P_2 , которое является более активным, чем $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

В работе [16] приводятся возможные схемы газовой дефосфоризации стали (таблица 1.2).

Таблица 1.2 - Схемы газовой дефосфоризации стали

Механизм	Авторы	Страна
$2[\text{P}] = \text{P}_2$	П.С. Харлашин, М.Я. Меджибожский	Россия
$[\text{P}] + [\text{C}] + 2\text{CO}_{2(\text{r})} = \text{PO}_{(\text{r})} + 3\text{CO}_{(\text{r})}$	G. J. Kor, E. T. Turkdogan	Япония
$[\text{P}] + [\text{C}] + 2\text{CO}_{2(\text{r})} = \text{PO}_{(\text{r})} + 3\text{CO}_{(\text{r})}$ $[\text{P}] + \text{FeO}_{\text{ж}} = \text{PO}_{(\text{r})} + \text{Fe}_{\text{ж}}$	E. T. Turkdogan, P. R. Grieveson	Япония
$2[\text{P}] + \text{N}_2 = 2\text{PN}$ $[\text{P}] + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{PO}$ $[\text{P}] + \text{O}_2 = \text{PO}_2$ $4[\text{P}] + 5\text{O}_2 = \text{P}_4\text{O}_{10}$ $[\text{P}] + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{PH}_3$ $[\text{P}] + \text{H}_2 = \text{PH}_2$	S. Jahanshahi, J. H. Jeffes	Япония
$[\text{P}] + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{PH}_3 + \frac{3}{4}\text{O}_2$	А.Е. Сёмин, В.А. Григорян, Т. Тумошайт	Россия
$2[\text{P}] + \frac{5}{4}\text{Cr}_2\text{O}_3 = (\text{P}_2\text{O}_5) + 3\frac{5}{4}[\text{Cr}]$ $(\text{P}_2\text{O}_5) + 5\text{C}_{\text{гр}} = \text{P}_{2(\text{r})} + 5\text{CO}_{(\text{r})}$	А.Е. Сёмин, В.А. Григорян, В.Н. Макушин	Россия
$[\text{P}] + \text{N} = \text{PN}$ $[\text{P}] + \text{CN} = \text{PN} + [\text{C}]$ $[\text{P}] + \text{O}_2 = \text{PO}_2$ $[\text{P}] + \text{C} = \text{CP}$ $[\text{P}] + \text{O} = \text{PO}$ $[\text{P}] + \text{O} = \text{PO}_2$	Л.М. Симонян, О.И. Островский	Россия

В практике сталеплавильного производства удаление фосфора в газовую фазу на сегодняшний день рассматривается как процесс, альтернативный традиционной окислительной дефосфоризации.

1.3 Поведение фосфора в различных технологических процессах

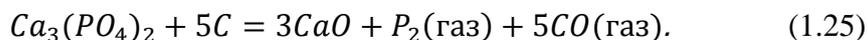
1.3.1 Производство фосфора в фосфорных печах

В промышленности фосфор получают восстановлением фосфата кальция углеродом в присутствии кремнезема с получением товарного фосфора. Побочным продуктом этого процесса является шлак и феррофосфор, содержащий до 30 % фосфора, 60 % железа, остальное – ванадий, хром, кремний, титан, никель и другие примеси [13]. Типичный состав фосфато-кремнистого расплава, образовавшегося при плавлении фосфорита Каратау с добавкой кварцита в шихту до модуля кислотности 0,85, приведен в таблице 1.3 [3].

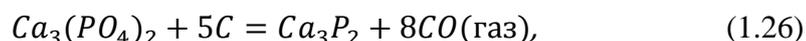
Таблица 1.3 – Состав фосфатно-кремнистого расплава в фосфорной печи

P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	R ₂ O	FeO
24,0	37,3	3,11	33,0	1,32	2,0	0,9

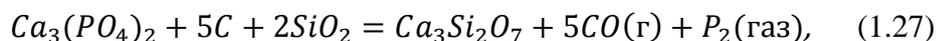
Взаимодействие фосфата кальция с кремнеземом возможно как в жидкой, так и в твердой фазе. Следует отметить, что фосфат кальция восстанавливается углеродом и в отсутствие оксида кремния:



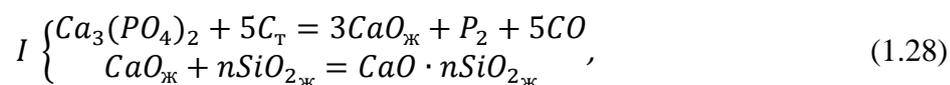
При этом возможна и другая реакция:

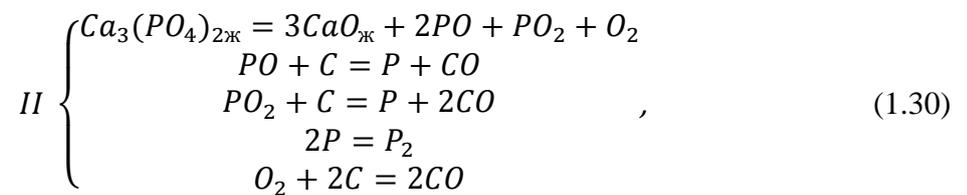
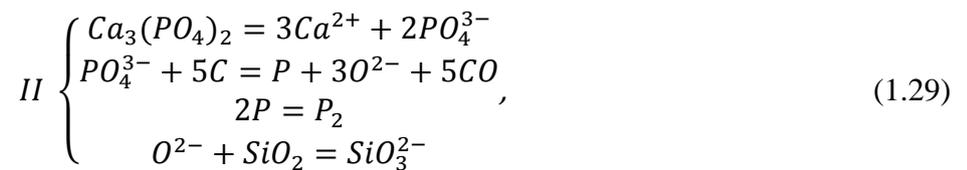


Продукты реакции (CaO, Ca₃P₂) тугоплавкие, восстановление углеродом идет в твердой фазе. Однако в присутствии оксида кремния продуктами реакции являются силикаты кальция, и отмечается [1], что появление фосфида кальция становится маловероятным, а первичным продуктом реакции будет Ca₃Si₂O₇:



В промышленных печах степень развития восстановительных процессов в твердой фазе до появления расплава очень незначительна, и определяющим является процесс взаимодействия углерода с расплавом фосфата кальция и кремнезема. В литературе [1, 3] приводятся схемы восстановления фосфата кальция твердым углеродом через промежуточные стадии:





Содержание в шихте оксидов железа строго контролируется, так как при их наличии в расплаве имеет место восстановление с получением феррофосфора, что негативно сказывается на выход товарного фосфора и эффективность процесса:



В целом в ходе процесса распределение фосфора по продуктам плавки следующее, % P_2O_5 : 5-7 – шлак, 4-5 – феррофосфор, 1,5 – пыль, остальное – газ [1, стр. 322]. То есть в газовую фазу поступает до 89,5 % P_2O_5 , поступившего в печь, что составляет 7-9 % об. в составе газов, образующихся в ходе процесса.

1.3.2 Фосфор в аглодоменном процессе

В связи с все большим истощением богатых железных руд возрастает интерес к запасам сырья, ранее считавшимся непригодными для использования. Одним из таких видов сырья являются железные руды с достаточно большим содержанием железа, но вместе с тем высоким (около 1% и более) содержанием фосфора, что не позволяет перерабатывать такие руды с применением традиционных металлургических схем: доменная печь – сталеплавильная печь. Одним из путей вовлечения таких запасов в производство является подготовка таких руд к плавке, направленная на извлечение фосфора еще до плавки. Для этого было разработано несколько способов: биологическое выщелачивание, химическое выщелачивание, магнитная сепарация, селективная агломерация с дальнейшей флотацией.

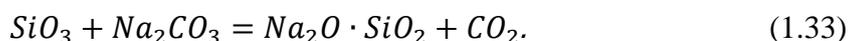
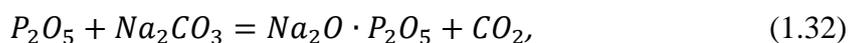
При производстве ферромарганца к сырью предъявляются особые требования по фосфору, так как ферромарганец подают в печь перед выпуском, а значит, весь фосфор, находящийся в ферросплаве, переходит в сталь. Хотя большинство марганцевых руд содержат достаточно малые количества фосфора (в большинстве руд содержание фосфора не превышает 0,1 % [17]), тем не менее, существуют руды, требующие при предварительной подготовке снижения содержания в них фосфора. При получении низкофосфористых концентратов используют различные процессы: гидрометаллургический (содовый, гаусманитовый с предварительным обжигом с карбонатом натрия Na_2CO_3), химический (обработка сырья

кислотами – серной, соляной, азотной и их смесями), также используется пирометаллургический процесс для производства малофосфористого и низкофосфористого марганцевого шлака.

Основными формами существования фосфора в рудах являются следующие [17]:

- фосфор в составе свободных фосфатов;
- фосфор в виде тонкодисперсных фосфатов, рассеянных как в оксидных марганцевых минералах, так и в пустой породе;
- фосфор в виде изоморфной примеси в в кристаллической решетке вторичных минералов;
- фосфор в виде свободных фосфатов, инфильтрированных тонкодисперсными кристаллами вторичных минералов;
- фосфор, ассоциированный с минералами карбонатных руд;
- фосфор, ассоциированный с железосодержащими минералами.

Содовый (гидрометаллургический) способ дефосфорации марганцевых концентратов разработан М. И. Гасиком и заключается в следующем. Марганцевый концентрат смешивают с карбонатом натрия, а затем спекают при температуре 850-870 °С. При этом происходит взаимодействие компонентов шихты по реакциям:



В водорастворимые соединения переходят фосфаты и силикаты натрия. Выщелачивание спека производится горячей водой. Безфосфористый и низкокремнеземистый продукт выделяют на вакуум-фильтрах. При этом степень дефосфорации достигает 90 % [18].

При гаусманитовом способе марганцевая руда обжигается при температуре 1000 °С, затем обрабатывается 5-10 % раствором азотной кислоты. В процессе обжига фосфор перераспределяется между минералами руды. В гаусманите (Mn_3O_4) он не растворяется и концентрируется по границам фаз, а сам гаусманит слабо растворим в разбавленных кислотах. Таким образом, в раствор фосфор переходит по реакции:



Концентрат, полученный таким способом, содержит фосфор в количестве около 0,1 %.

При химических способах дефосфорации проводят (солянокислый, азотнокислый) следующие операции: 1) дробление и помол исходного сырья; 2) выщелачивание сырья с переводом марганца в раствор; 3) очистка раствора от нежелательных примесей обработкой химическим реактивом с последующей фильтрацией; 4) осаждение марганца из раствора в виде соединений.

При металлургическом способе дефосфорации марганцевого сырья (Украина, Грузия) на ферросплавных заводах получают малофосфористый и низкофосфористый марганцевый шлак, а также фосфористый ферромарганец. Малофосфористый шлак содержит Mn 37-42 %; P<0,05 % и его используют для выплавки марганцевых ферросплавов [17].

Для того чтобы получить кондиционный по фосфору чугун в доменной печи (содержание фосфора в чугуне должно быть не более 0,1-0,3% в зависимости от класса [19]), сырье, поступающее в печь, должно содержать фосфор в количестве не более 0,1-0,2 %. В железных рудах содержание фосфора колеблется от тысячных долей процента до 1 % и даже более (например, среднее содержание фосфора в руде Енско-Ковдорского месторождения составляет 2,941 %, в концентратах этого месторождения – 0,08 %; в руде Первоуральского РУ – 0,01 % P_{общ.} [20, стр. 116]).

В железных рудах фосфор находится в виде:

- вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – гидрат фосфорно-железистой соли;
- апатит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$;
- в железных рудах Керченского месторождения фосфор находится в виде керченита – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Фосфор, связанный в руде с минералами железа, при обогащении переходит в концентрат, с «пустой» породой – удаляется. Таким образом, в концентратах железных руд содержание фосфора несколько меньше, чем в исходных рудах, и колеблется в пределах 0,01 – 0,15 %.

Основной источник поступления фосфора при производстве окатышей – это железорудная часть шихты. Таким образом, содержание фосфора в окатышах колеблется в пределах 0,002-0,03 %.

При производстве агломерата в шихту подают не только железорудный концентрат и аглоруды, но также в значительном количестве окалину, шламы металлургических производств, отсеvy агломерата и окатышей, известняк, доломит, известь, коксовую мелочь, колошниковую пыль, тощий уголь, антрацитовый штыб, шлаки. Таким образом, из-за большого разнообразия исходных материалов, которые могут быть использованы при производстве агломерата, его химический состав также может быть очень разнообразным, и содержание фосфора в нем может достигать 0,01-0,1 % [21]. Составы окатышей и агломерата представлены в таблицах 1.4, 1.5 [21, стр. 10, 15].

В углях и коксе фосфор может присутствовать в органической и минеральной частях, и содержание его в углях достигает 0,1 %. В золе кокса содержится 0,3-1,0 % P₂O₅. Зольность кокса, используемого в доменной печи не должна превышать 10,5 %, таким образом, в коксе содержание фосфора соответствует 0,01-0,02 %.

При подготовке железных руд к плавке практически не создаются условия для удаления из них фосфора, и фосфор из железных руд полностью попадает в доменную печь. Ранее считалось, что весь фосфор, попадающий в доменную печь, переходит в чугуны, восстанавливаясь по реакции:

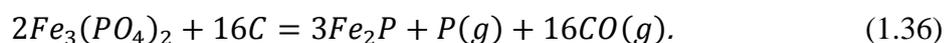
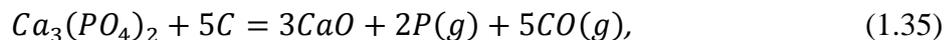


Таблица 1.4 - Химический состав окатышей основных производителей, %

ГОК	Fe	Mn	S	P	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO
Качканарский	58,89	0,16	0,04	0,01	80,40	3,22	3,96	4,30	2,20	2,21	0,21
Михайловский	59,05	0,05	0,01	0,01	82,97	1,25	4,85	10,29	0,15	0,39	0,06
Лебединский	65,41	0,19	-	0,03	92,34	0,99	0,24	5,46	0,32	0,34	0,24
Костомукшский	61,46	0,08	0,03	0,02	85,77	1,83	3,55	8,33	0,27	0,22	0,10
Центральный	59,97	0,04	0,030	0,03	81,15	3,75	4,20	7,50	0,65	1,46	0,05

Таблица 1.5 - Химический состав агломерата основных производителей, %

Агломерат	Fe	Mn	S	P	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO
Мундыбашский	54,20	0,90	0,04	0,10	62,76	13,20	9,40	8,50	2,80	2,00	1,01
Новолипецкий	51,20	-	0,03	0,02	55,81	15,60	13,00	9,97	2,20	3,30	-
Челябинский	49,10	0,30	0,06	0,02	49,59	18,50	12,40	13,93	1,80	3,20	0,39
Серовский	50,40	0,40	0,11	0,07	57,89	12,70	14,45	10,90	2,10	1,00	0,52
Бакальский	43,80	0,10	0,050	0,09	45,80	14,30	14,20	15,80	2,90	5,2	0,13

Восстановление фосфора из вивианита ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) и апатита ($Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$) начинается при умеренных температурах, однако заметно проявляется лишь при 900-1000 °С. При высоких температурах CO_2 неустойчив, и по реакции газификации с углеродом переходит в CO :



Поэтому, несмотря на предположение о том, что восстановление вивианита и апатита идет косвенным путем в твердой фазе, суммарные реакции имеют вид прямого восстановления углеродом.

Так как восстановление фосфорсодержащих соединений идет одновременно с восстановлением железа, то газообразный элементарный фосфор активно растворяется в свежевосстановленном железе, образуя фосфиды. Растворимость фосфора в твердом железе при 1323 К составляет 2,8 %.

Однако в работе [21] было показано, что в доменной печи фосфор распределяется между тремя существующими в ней фазами: шлак, газ, металл. Действительно, если существует контакт между тремя фазами, то следует в условиях равновесия ожидать распределения любого элемента между ними, хоть и в разных количествах. При этом понятно, что активности компонента в каждой из этих фаз будут равны. Балансовые плавки показали [21], что при выплавке передельного чугуна на доменной печи №1 КМЗ (2002 г.) распределение фосфора между продуктами плавки соответствовало значениям, указанным в таблице 1.6.

Для литейного чугуна переход в газ фосфора достигал 5,5 %, при выплавке ферромарганца – 13,75 %. По-видимому, такое распределение фосфора между конденсированными и газовой фазами объясняется тем, что фосфор, восстанавливаясь по реакциям 1.35, 1.36, не полностью растворяется в восстановленном металле, а существуют кинетические условия для его удаления из печи с газовой фазой. Вместе с тем, при основностях доменного процесса (0,9-1,2) в шлаке отсутствуют прочные соединения фосфора, что способствует переходу оставшейся части фосфора в металл.

Таблица 1.6 - Баланс фосфора при выплавке передельного чугуна на доменной печи №1 КМЗ

Приход фосфора с компонентами шихты, %		Переход фосфора в продукты плавки, %	
железорудная часть	52,94	шлак	0,35
кокс	44,7	газ	4,97
флюс	2,37	колошниковая пыль	2,5
		чугун	92,12
		шлак	0,06

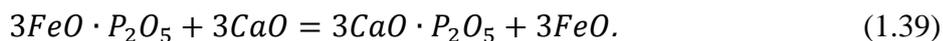
1.3.3 Фосфор в сталеплавильном и ферросплавном производстве

Содержание фосфора в сталях, как правило, находится в пределах, % масс.: $\leq 0,040$ в стали обыкновенного качества, $\leq 0,035$ – в качественной, $\leq 0,025$ – в высококачественной. Фосфора присутствует в сталях в виде твердого раствора, иногда – в виде собственного соединения Fe_3P (например, при выплавке стали 110Г13 на высокофосфористом ферромарганце). В окислительных металлургических процессах достаточно полная дефосфорация металла происходит при взаимодействии его со шлаком и переводе фосфора из металла в шлак. При дефосфорации используют высокоосновные шлаки с большой фосфатной емкостью – содержащийся в шлаке оксид кальция связывается в прочные соединения с оксидом фосфора. Традиционно окислительную дефосфорацию проводят при парциальном давлении кислорода равном 10^{-8} - 10^{-10} атм.

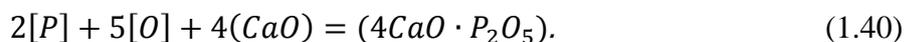
В металлическом расплаве фосфор проявляет себя как электроотрицательный элемент и присутствует в виде ассоциатов Fe_2P . В шлаках он ведет себя как электроположительный по сравнению с кислородом и образует с ним оксид P_2O_5 . Васютинский Н. А. [22] полагал, что оксид P_2O_5 в шлаке неустойчив, и связывается с закисью железа по уравнению:



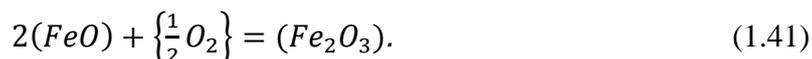
Однако фосфат железа также является неустойчивым, и единственным компонентом шлака, способным образовывать с фосфором соединения, достаточно прочные для того, чтобы удержать его в шлаке, является CaO :



Поэтому дефосфорацию стали проводят в печах с основной футеровкой и с высоким содержанием оксида кальция в шлаке. Васютинский Н. А. предлагает следующее суммарное уравнение дефосфорации при производстве стали [22]:

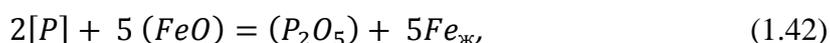


Как видно из уравнения, для осуществления этой реакции необходима окислительная среда, которая обеспечивает избыток кислорода, растворенного в металле. Источником этого кислорода может быть либо непосредственно газовая фаза с избытком кислорода или шлак. Но кислород должен поступать в металл, и его переносчиками из газовой фазы в металл выступают ионы металлов переходной группы, обладающие переменной валентность (Fe и Mn), которые содержатся в шлаке. На границе газ-шлак ионы Fe и Mn окисляются и их валентность и положительный заряд увеличивается:



На границе шлак-металл ионы железа восстанавливаются металлическим расплавом, и их положительный заряд уменьшается. При этом высвобождаются ионы кислорода, которые затем окисляют фосфор в металлическом расплаве. В результате фосфор из электроотрицательного элемента, которым он был в металлическом расплаве, становится положительно заряженным ионом P^{5+} , который взаимодействует с кислородом, образуя оксид P_2O_5 . При переходе фосфора из металлической фазы в шлаковый расплав в шлаке повышается концентрация кислорода, так как один атом фосфора связывает 2,5 атома кислорода.

Более упрощенно можно показать, что поведение фосфора в металлургических процессах зависит от температуры, окисленности и основности шлака, и содержание этого элемента в металле и шлаке определяется из уравнения [23]:



$$K_p = \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2(\%FeO)^2}. \quad (1.43)$$

Туркдоган [24] приводит уравнение, хорошо описывающее эту зависимость:

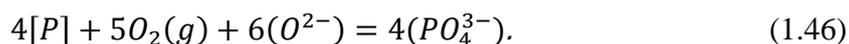
$$\lg K_p = 10,781(\%CaO) - 0,00894t - 6,245, \quad (1.44)$$

где t – температура, °С.

Таким образом, некоторые авторы используют следующее уравнение перевода фосфора из металла в шлак [25]:



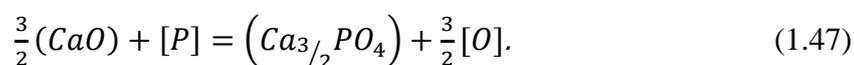
Существует и другая форма уравнения реакции, соответствующей механизму окислительной дефосфорации [26]:



Традиционная окислительная дефосфорация проходит при парциальном давлении кислорода в системе $p_{O_2} = 10^{-8} \dots 10^{-10}$ атм.

Установлено, что в процессе дефосфорации с применением основных шлаков увеличение основности шлака заметно влияет на переход фосфора в шлак до значений основности 2,5 – 2,7 (при $T=1873$ К), дальнейшее ее увеличение не оказывает заметного влияния [27].

Однако для некоторых марок стали (например, нержавеющей) процесс дефосфорации необходимо вести при $p_{O_2} < 10^{-12}$ атм. (т.е. в слабоокислительных или восстановительных условиях), так как при большем парциальном давлении кислорода легирующие компоненты интенсивно окисляются. При таких значениях p_{O_2} распределение фосфора между окислительным шлаком и металлом намного ниже, чем в окислительных условиях. Однако фосфор в шлаке может быть представлен не только ионом PO_4^{3-} , когда он имеет положительный заряд (P^{5+}), но также он может быть связан в фосфиды (главным образом кальция - Ca_3P_2) и иметь отрицательный заряд (P^{3-}) [28]. В таком случае сорбционная способность шлака по отношению к фосфору называется фосфидной емкостью. Если перевод фосфора из металла в шлак в виде P^{5+} осуществляется по уже упоминавшейся окислительной реакции (1.45), то в виде аниона фосфор переходит в шлак по восстановительной реакции:



Для осуществления этой реакции требуются восстановительные условия, т.е. очень низкие значения парциального давления кислорода в системе ($p_{O_2} = 10^{-18}$ и ниже).

Для рафинирования стали от фосфора может быть применена внепечная дефосфорация с применением шлаков, содержащих 60-65 % CaO, 20-35 % FeO, 3-10 % SiO₂, а также плавиковый шпат (CaF₂) и смесь Ca-CaF₂. Металлический кальций в таких смесях можно заменить более дешевым карбидом кальция, однако в таком случае в металле повышается содержание углерода, что в большинстве случаев является неприемлемым. Основными препятствиями при проведении восстановительной дефосфорации являются следующие [29, стр. 19]:

- трудность в создании устойчивых сильновосстановительных условий;
- крайне высокая агрессивность шлаков к огнеупорным материалам;
- необходимость в отделении после обработки металла от шлака во избежание рефосфорации под действием кислорода атмосферы.

Таким образом, данный метод дефосфорации применяют только в тех случаях, когда это экономически оправдано, а потери легирующих недопустимы.

Оптимальному составу шлаков уделяется большое внимание в сталеплавильном производстве, и изучению закономерностей распределения фосфора между шлаком различного состава и металлическим расплавом посвящено множество работ [30- 35].

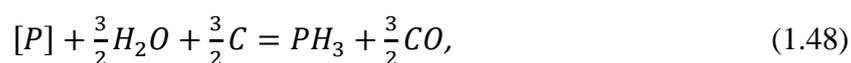
Существует альтернативный способ дефосфорации легированных расплавов – удаление фосфора из металла в газовую фазу. Процесс этот может быть осуществлен по двум схемам:

- непосредственный переход фосфора из металла в газ испарением или образованием летучих соединений;
- перевод фосфора в шлак, а затем – в газовую фазу.

В работе [29] рассматривались обе эти возможности, и были сделаны следующие выводы.

1) Удаление фосфора из легированного расплава испарением маловероятно (так как в таком случае упругость паров фосфора над расплавом составляет величину менее 10^{-8} - 10^{-9} атм.);

2) При удалении фосфора из расплава путем вдувания в него газовой смеси, содержащей пар при одновременном введении в расплав графита в качестве раскислителя фосфор может удаляться в газ в виде гидридов по реакции:



$$\lg K_p = -\frac{14299}{T} + 5,1. \quad (1.49)$$

В этом случае окислительный потенциал системы должен быть на уровне $p_{O_2} = 10^{-18}$ - 10^{-20} атм., однако поддержание низкой окисленности реакционной зоны в течение всего времени рафинирования может быть связано со значительными технологическими трудностями, что ставит под сомнение технологическую возможность осуществления данного процесса.

3) Удаление фосфора в газовую фазу возможно за счет его перевода сначала в шлак в слабоокислительных условиях ($p_{O_2} = 10^{-11}$ - 10^{-17} атм.), а затем рафинирование шлака от фосфора за счет перевода последнего в газовую фазу при введении углерода в реакционную зону. Преимуществом данной схемы является также то, что, если на начальном этапе при традиционной дефосфорации наблюдается заметное снижение содержания фосфора в металле, то затем при повышении температуры и раскислении шлака происходит рефосфорация. При

удалении фосфора из шлака после дефосфорации исключит возможность возвращения его из шлака обратно в металл.

В работе [87] предложен механизм дефосфорации сплавов хрома через удаления фосфора в газ, состоящий из двух стадий: переход фосфора из металла в шлак, а затем из шлака – в газовую фазу. В результате обработки экспериментальных данных были получены результаты, представленные на рисунке 1.

Таким образом, автором был сделан вывод, что при обработке шлаковым расплавом в течение 30 минут возможно удаление до 40 % фосфора. При этом не указывается, в какой мере развита именно газовая дефосфорация, а не шлаковая, а факт перехода фосфора в газ прямым образом не подтверждается. Указывается, что восстановительные условия в проведенных опытах соответствуют значениям $\lg p(O_2) = -12 \dots -14$ атм.

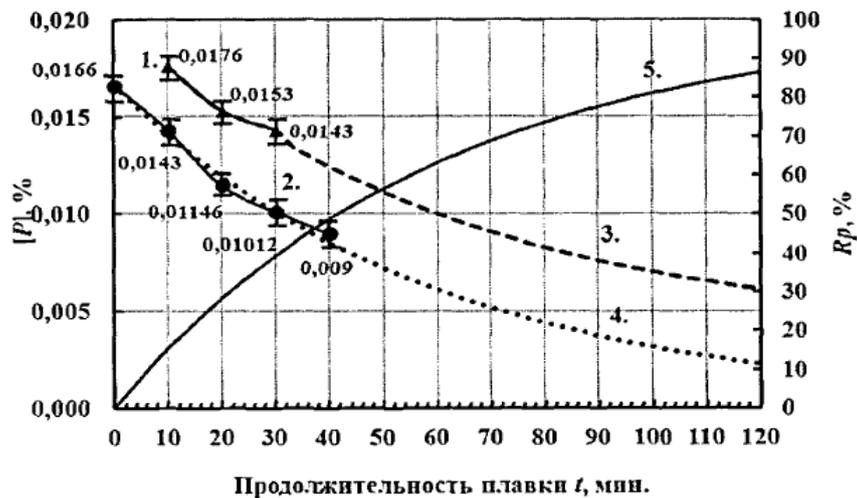


Рисунок 1 – Расчетные и экспериментальные значения по дефосфорации феррохрома шлаковыми смесями с переходом фосфора в газ с присадками хромовой и железной руд (1 и 2), 3 и 4 – расчетные значения, 5 – расчетная зависимость степени дефосфорации

В работе [88] исследовалась возможность перевода фосфора в газовую фазу из расплава при производстве низкоуглеродистого феррохрома. Автор отмечает, что при наличии в шихте минерализаторов, способных образовать с оксидом кальция термодинамически прочные соединения, увеличивает степень газификации фосфора. В опытных плавках было получено до 30 % удаления фосфора в газовую фазу, основность составляла 0,8-1,3. Однако процесс удаления фосфора в газ шел через восстановление, что делает исследуемый автором механизм схожим с вышеописанными процессами.

1.3.4 Дефосфорация шлаков

В шлаках сталеплавильного производства после дефосфорации содержится до нескольких процентов оксида фосфора и большое количество оксидов железа. В качестве источника CaO такой шлак нельзя использовать в доменном процессе, так как в доменной печи около 90 % фосфора, попадающего в печь, переходит в чугуны. Шлаки характеризуются фосфатной емкостью, и для более эффективной дефосфорации или достижения очень низких значений содержания фосфора в металле приходится скачивать шлак и наводить новый. Более того, в процессе раскисления шлака после дефосфорации наблюдается возвращение фосфора из шлака в металл. Содержание же фосфора в таком шлаке сравнимо с его содержанием в фосфорных рудах, а значит, шлак после дефосфорации можно использовать как сырье для производства фосфора в качестве альтернативы фосфорным рудам, которые становятся все более дефицитным сырьем. Поэтому проблеме дефосфорации шлаков посвящены работы многих исследователей [16, 34, 36].

Считается, что фосфор в шлаковых расплавах находится в виде соединений типа $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, $3\text{FeO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ [25, стр. 141]. Однако, в существующей ионной теории строения шлаков принимается, что расплавленный шлак имеет не молекулярный, а ионный состав, в соответствии с чем можно утверждать, что, например, соединение типа $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) состоит из ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} . Кальций в шлаках также может связываться в такие соединения, как $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. В работе [37] на электронном микроскопе исследовали фазовый состав сталеплавильных шлаков с целью определить, в какой форме находится фосфор в этих шлаках. Авторы пришли к выводу, что кристаллические фазы в шлаках можно разделить на 4 основных группы:

- фаза А: содержит фосфор в количестве 10 % и более, практически не содержит железо;
- фаза В: состоит в основном из Ca и Si, содержит до нескольких процентов фосфора;
- фаза С: имеет состав близкий к чистому Fe_tO ;
- фаза D: представляет собой систему $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_t\text{O}$.

Фазы А и В представляют собой фосфаты кальция типа $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ (C_4P) или $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ (C_3P) или их твердые растворы с кальциевым силикатом $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S), и они распределены в матрице $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_t\text{O}$, состоящей из фаз С и D. Предпринимаются попытки разделения и извлечения фосфора из таких шлаков магнитной сепарацией в сильных магнитных полях [38].

Некоторые исследователи [39] приводят данные о том, что в шлаках после дефосфорации в сильно восстановительных условиях (шлаки состава $\text{CaO-CaF}_2(-\text{SiO}_2)$) фосфор присутствует в виде сильно активного соединения Ca_3P_2 .

В работе [16] исследовались возможность и механизм удаления фосфора из высокохромистых шлаковых расплавов в газовую фазу. Был предложен механизм восстановления оксида фосфора твердым углеродом и перевода фосфора в газовую фазу в виде P_2 . При этом оксид железа, содержащийся в исходном шлаке, восстанавливался, и часть фосфора соединялась в фосфиды железа. Исходный шлак имел следующий химический состав, % масс.: 29,3 - Cr_2O_3 , 8,4 - CaO , 18,1 - MgO , 9,1 - Al_2O_3 , 28,7 - SiO_2 , 0,046 - P_2O_5 , 5,9 - FeO [16, стр. 19].

Были получены следующие коэффициенты распределения фосфора между продуктами плавки, %: шлак - 22, металл - 8, газ - 70. Основность исходного материала равна 0,7 ($B=(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)$). Полученные данные полностью соответствуют существующим представлениям о поведении фосфора в металлургических процессах.

При производстве стали фосфор из металлического расплава переводят в шлак в виде оксида. При этом предел насыщения шлака фосфором определяется его фосфатной или фосфидной емкостью (зависит от того, в каких условиях - окислительных или восстановительных - проводят дефосфорацию, и в каком виде фосфор переходит в шлак). Поэтому существует способ дефосфорации высоколегированного расплава, включающий две стадии: первая - обработка расплава в окислительных условиях с переводом фосфора в шлак, вторая - рафинирование шлака от фосфора с переходом его в газовую фазу при добавлении графита или другого восстановителя [29, 34, 40]. Предполагается, что в данном случае переход фосфора в газовую фазу происходит в соответствии с реакцией:



$$\log K_p = \log \frac{P_{P_2} \cdot P_{CO}^5}{a_{(P_2O_5)}} = -\frac{48413}{T} + 36,725, \quad (1.51)$$

$$\log P_{P_2} = -\frac{48413}{T} + 36,725 - 5 \log P_{CO} + \log a_{(P_2O_5)}. \quad (1.52)$$

Однако при взаимодействии фосфорсодержащего шлака с графитом и металлом возможна и другая реакция - переход фосфора обратно в металл:



$$\log K_p = \log \frac{[P]^2 \cdot f_{[P]}^2 \cdot P_{CO}^5}{a_{(P_2O_5)}} = -\frac{33860}{T} + 37,5. \quad (1.54)$$

Таким образом, по данной схеме влияние на переход фосфора в шлак или в металлическую фазу оказывают следующие факторы: температура, парциальное давление окиси углерода в газовой фазе, активность оксида фосфора в газовой фазе. Макушин [40, стр. 11] отмечает, что снижение парциального давления окиси углерода может оказать определяющее воздействие на переход фосфора в газовую фазу, что может быть обеспечено использованием при продувке, например, аргона в смеси с газом-окислителем.

В работе [34] исследовалась возможность удаления фосфора в газовую фазу из шлака после дефосфорации. Для этого применяли два различных восстановителя: алюминий и углерод в виде гранул. Исходный шлак содержал от 0,5 до 10 % FeO от 3 до 5 % P₂O₅. В ходе экспериментов было замечено, что при наличии оксида фосфора в шлаковом расплаве, газовыделение и вспенивание шлака при добавлении восстановителя происходит гораздо более интенсивно, чем без него. Как отмечают авторы работы, в соответствии с термодинамическими расчетами, парциальное давление P_{4(газ)} выше, чем для всех остальных предполагаемых газообразных соединений фосфора (P, P₂, PO, PO₂) при температурах 1700 – 2000 К, поэтому P_{4(газ)} принимается как самое стабильное и наиболее вероятное соединение. Считалось, что в шлаке фосфор присутствует в виде P₂O₅. Так как в исследуемом процессе шлак содержал оксид железа, то при добавлении восстановителя железо восстанавливалось до металла вместе с оксидом фосфора. В свою очередь, газообразный фосфор легко абсорбируется каплями свежевосстановленного железа с образованием металлической фазы, содержащей фосфор в значительном количестве. Таким образом, для перевода фосфора из шлака в газовую фазу без взаимодействия его с железом необходимо, во-первых, сократить время выделения фосфора в газовую фазу до минимума с тем, чтобы он не успевал абсорбироваться железом, во-вторых, снизить количество восстановленного железа в шлаковом расплаве. Авторы статьи отмечают, что при процесс перехода фосфора в металлическую фазу резко ускоряется при достижении 5% содержания оксида железа в шлаке. Также по результатам экспериментов был сделан вывод, что при восстановлении шлакового расплава алюминием оба оксида – FeO и P₂O₅ восстанавливаются легко, а при добавлении в расплав углерода восстановление железа идет при незначительном восстановлении фосфора. Таким образом, авторы предлагают двухстадийное восстановление шлака: предварительное восстановлением углеродом с переводом оставшегося в шлаке железа в металл, а затем, так как в шлаке уже останется незначительное количество железа, дальнейшее восстановление алюминием с переводом фосфора в газовую фазу без насыщения свежевосстановленного железа фосфором. Одностадийное восстановление шлака алюминием вызвало бы обратный переход фосфора в металл, а восстановление только углеродом не дало бы, по-видимому, достаточного эффекта, так как, по мнению авторов, при ограниченном времени проведения процесса невозможно достичь достаточной степени восстановления оксида фосфора из шлака. Следовательно, фосфор остается в шлаке, а это, в свою очередь, не позволяет провести дефосфорацию металла до требуемого содержания в нем фосфора [34].

Распределение фосфора между фазами в оксидных расплавах в зависимости от состава. Считается, что фосфат кальция Ca₃(PO₄)₂, являясь прочным соединением, представляет собой основное соединение, в котором присутствует фосфор в оксидных

шлаковых расплавах. Однако исследования показывают, что на то, в какой фазе присутствует фосфор в шлаковом расплаве, сильное влияние оказывает состав шлака. Известно, что двухкальциевый силикат (C_2S) образует твердый раствор с трехкальциевым фосфатом (C_3P в широком интервале температур и составов. Экспериментальные исследования полутвердого шлака (то есть шлака, представляющего собой фазу твердого раствора в жидкой фазе) показали, что P_2O_5 концентрируется в твердом растворе, причем степень его распределения при этом весьма высока.

Этот твердый раствор (C_2S-C_3P) играет большую роль в эффективной дефосфорации: двухкальциевый силикат и его твердый раствор с трехкальциевым фосфатом выступает в роли «акцептора» для фосфора и снижает его содержание в жидкой фазе.

Такое распределение фосфора между фазами определяет возможность дальнейшего использования шлака после дефосфорации как ресурса, альтернативного фосфорной руде. Перевод фосфора в твердый раствор способствует тому, что такие шлаки становятся более подходящими для дальнейшей дефосфорации с целью извлечения из них фосфора.

В работе [42] было показано, что содержание трехкальциевого фосфата в твердом растворе может достигать 100% при создании способствующих этому условий. Также отмечалось, что добавка MgO и MnO не влияет на коэффициент распределения P_2O_5 .

В последнее время в ряде работ [41-45] исследовалось влияние различных факторов на механизм распределения фосфора между твердым раствором и жидкой фазой в полутвердых шлаках. В работах [44, 45] считается, что шлак представляет собой гомогенный жидкий расплав при температуре 1673 К в случае, если оксид железа в его составе представлен FeO , и 1873 К – если железо содержится в расплаве в трехвалентном виде (Fe_2O_3). Аналогично, в полутвердом виде шлаковый расплав существует при 1573 К (FeO) и 1673 К (Fe_2O_3). После полного расплавления при указанных температурах шлак выдерживался в течение 60 минут для достижения гомогенности по составу, затем охлаждался до полутвердого состояния, после чего проводили его закалку в масле. По результатам экспериментов авторы сделали вывод, что фаза твердого раствора представлена в основном оксидами кальция, кремния и фосфора, при этом в ней почти полностью отсутствуют оксиды железа. В жидкой фазе содержание оксида кремния и железа гораздо больше, чем в твердом растворе, оксидов кальция и фосфора в ней содержится намного меньше. При этом не отмечается заметных отличий в степени распределения фосфора между фазами в зависимости от того, в каком виде содержится железо в системе – FeO или Fe_2O_3 .

В работе [41] исследовались образцы оксидного расплава с различным содержанием CaO , SiO_2 , Fe_1O , P_2O_5 , расплавленные при температуре 1600 °С и резко охлажденные в самом начале кристаллизации. Далее образцы исследовались на электронно-зондовом

микроанализаторе ЕРМА. Исходные образцы имели состав, % масс.: P_2O_5 – 5; Fe_1O – от 10 до 20 %; соотношение CaO/SiO_2 - от 1 до 2,5.

Было показано, что при основности 1 ($CaO/SiO_2=1$) кристаллизуется фаза монокальциевого силиката (CS), фосфор же вместе с железом полностью остается в аморфной фазе. Образец с 20 % Fe_1O вообще не закристаллизовался.

При основности 1,5 и содержании Fe_1O 10% кристаллическая фаза представлена в основном соединениями CaO и SiO_2 , в то время как аморфная фаза по-прежнему представляет собой в основном расплав оксида железа. Авторы предполагают, что, так как содержание в кристаллической фазе оксида кальция было в два раза выше, чем оксида кремния, то кристаллизовавшаяся фаза представляет собой двухкальциевый силикат с формулой (C_2S). При соотношении $CaO/SiO_2=1,5$ и содержании оксида железа в образце 15 % масс. кристаллическая фаза имела состав, % масс.: CaO – 59,2; SiO_2 – 20,2; P_2O_5 – 20,2; Fe_1O – 0,3. Таким образом, авторы определили это соединение как твердый раствор между двухкальциевым силикатом (C_2S) и фосфатом кальция (C_3P) $8CaO-2,5SiO_2-P_2O_5$ и сделали вывод, что при выделении фазы двухкальциевого силиката фосфор начинает реагировать с ним и формировать твердый раствор с ним на начальной стадии кристаллизации. Образец с 20 % Fe_1O также не закристаллизовался.

В образце с соотношением $CaO/SiO_2=2$ и содержанием Fe_1O 10 % SiO_2 распределен примерно одинаково в аморфной и кристаллической фазе, Fe_1O находится в основном в аморфной фазе, а кристаллическая фаза представлена твердым раствором двухкальциевого силиката и фосфата кальция. При основности 2 и содержании Fe_1O 20% кристаллическая фаза является тем же твердым раствором с составом, близким к $4CaO-0,5SiO_2-P_2O_5$ ($C_3P-0,5C_2S$).

При основности 2,5 и содержании Fe_1O 10% кристаллическая фаза также была представлена твердым раствором двухкальциевого силиката и фосфата кальция. При основности 2,5 и содержании Fe_1O 20% кристаллическая фаза в различных областях имела состав, близкий к $4,6CaO-0,8SiO_2-P_2O_5$ ($C_3P-0,8C_2S$) и $7CaO-2SiO_2-P_2O_5$ ($C_3P-0,8C_2S$).

В работе [42] исследовалось распределение фосфора между твердым двухкальциевым силикатом и жидкой фазой в шлаках для дефосфорации. При повышенном содержании фосфора в твердом растворе с силикатом кальция это соединение может быть эффективно использовано в дальнейшем в производстве вместо фосфорной руды. Такое распределение фосфора выражается уравнением:

$$L_p = \frac{(\%P_2O_5)_{SS}}{(\%P_2O_5)_L}. \quad (1.55)$$

Здесь SS и L обозначают твердый раствор и жидкую фазу, соответственно.

Было показано, что на этот коэффициент не влияет форма нахождения железа в расплаве – FeO или Fe_2O_3 , поэтому исследователи использовали в экспериментах химически чистый оксид железа (III). В качестве исходных материалов использовались также SiO_2 , $CaCO_3$ и

$3[\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5]$. Карбонат кальция предварительно прокаливали. Смесь нагревали до 1873 К, затем охлаждали до 1673 К и закаляли. Также часть экспериментов была проведена с добавлением MnO и MgO , так как эти соединения присутствуют в составе металлургических расплавов, и, по предположению авторов, должны влиять на распределение фосфора между твердым раствором и жидкой фазой.

Значение основности во всех экспериментах составило примерно от 1,5 до 3. Выделившаяся при охлаждении кристаллическая фаза во всех экспериментах соответствовала твердому раствору двухкальциевого силиката и фосфата кальция $\text{C}_2\text{S}\text{-C}_3\text{P}$. Авторы отмечают, что в условиях экспериментов выделение фазы $\text{C}_2\text{S}\text{-C}_3\text{P}$ более предпочтительно, чем выделение C_2S без C_3P , так как она более стабильна. Кроме того, при содержании оксида фосфора в расплаве 18 % твердая фаза была почти полностью представлена соединением C_3P .

По теории регулярных ионных растворов была рассчитана активность оксида фосфора в жидкой фазе. Было получено, что на активность фосфора в расплаве прямо пропорционально влияет содержание оксида железа. Величины активности оксида фосфора составили в зависимости от исходного состава от 10^{-16} до 10^{-14} .

По результатам экспериментов были сделаны следующие выводы:

1) Состав жидкой фазы и твердого раствора меняется незначительно при выдержке при 1673 К, следовательно, равновесие в системе наступает еще в период охлаждения от 1873 до 1673 К. Это также свидетельствует о высокой скорости распределения P_2O_5 между твердым раствором и жидкой фазой.

2) Была обнаружена линейная зависимость между распределением фосфора в этих фазах и содержанием общего железа в расплаве, причем на эту зависимость не влияют соотношения оксидов кремния и кальция в системе. Однако, концентрация фосфора в самом твердом растворе с кальцием и кремнием сильно зависит от отношения оксидов кальция и кремния в системе.

3) Значимого влияния MnO и MgO на коэффициент распределения фосфора между твердым раствором и жидкой фазой не обнаружено.

В работе [46] исследовали фазовый состав шлаков различного химического состава, содержащих SiO_2 , CaO , P_2O_5 , Fe_tO . Установлено, что обычные конвертерные шлаки состоят в основном из двух фаз – с одной фосфор образует твердый раствор ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$), другая не содержит в своем составе фосфор ($\text{CaO}\text{-SiO}_2\text{-Fe}_t\text{O}$). Фаза, содержащая фосфат кальция, распределена в виде небольших включений в фазе, обогащенной железом, что видно на снимке сканирующего электронного микроскопа (см. рисунок 2).

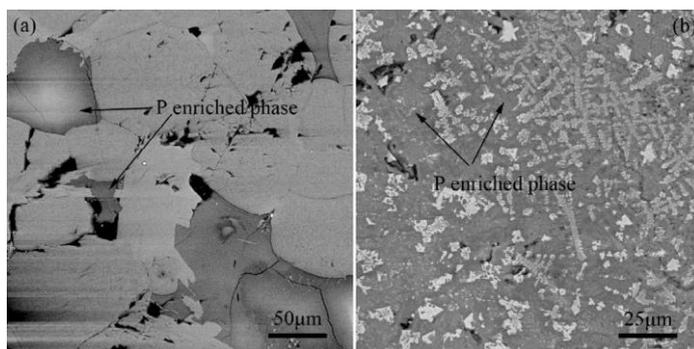


Рисунок 2 - Распределение фаз (содержащей фосфор и обогащенной железом) в шлаковом расплаве

В работе [47] указывается, что, несмотря на то, что шлаки для дефосфорации имеют высокую основность, и в них образуются двухкальциевый силикат и двухкальциевый феррит, увеличение содержания оксида кремния в них приводит к снижению термодинамической стабильности этих соединений, а это ведет к обогащению фосфором фазы, содержащей железо.

1.3.5 Поведение фосфора в процессах жидкофазного восстановления

В последнее время в связи с необходимостью вовлечения более низких по качеству сырьевых материалов возрастает интерес к процессам внедоменного получения чугуна. Жидкофазные восстановительные процессы позволяют получить кондиционный по фосфору металл из материалов, для которых это было бы невозможно в доменной печи.

Жидкофазные процессы внедоменного получения чугуна представляют собой восстановительные процессы, в которых железорудные материалы (неподготовленные руды, отходы металлургических производств), теплоноситель и восстановитель (как правило, низкокачественный уголь) и флюсующие добавки (известь) подаются в печь и расплавляются до гомогенного состояния. Углерод угля восстанавливает железо из оксидов железосодержащих материалов с образованием чугуна, все не восстановившиеся материалы переходят в шлак. Основная статья прихода тепла в процессе – горение углерода угля в кислороде дутья (как правило, дутье представляет собой воздух, обогащенный кислородом). Примерами таких процессов могут служить Ромелт, AusIron, Hismelt, FINEX, DIOS, CCF (следует отметить, что для процессов Hismelt, FINEX, DIOS, CCF существует предварительный этап частичного восстановления пылеватой руды до металлизированного материала или до FeO в кипящем слое или в циклоне).

При наличии в системе контактирующих фаз жидкого металла (чугуна) и шлака распределение между ними фосфора определяется температурой, окисленностью и основностью шлака и описывается известным уравнением:



Известно, что константа равновесия этой реакции возрастает при понижении температуры и увеличении содержания СаО в шлаке. Таким образом, механизм распределения фосфора между металлом и шлаком в восстановительном жидкофазном процессе описывается тем же уравнением, что и удаление фосфора при дефосфорации стали, только в жидкофазном процессе говорить надо скорее не о дефосфорации металла, а о создании условий, препятствующих переходу фосфора из шлакового расплава в металл. В жидкофазных процессах получения чугуна окисленность шлака (содержание в нем FeO) всегда больше, чем в доменном процессе (в доменных шлака содержание FeO не более 0,5 %; в Ромелте – до 6 %, что является критическим уровнем для вскипания ванны). Кроме того, температура конечного металла на 50-200 °С меньше, чем в доменной печи и составляет 1300-1450 °С (температура доменного чугуна на выпуске 1500 °С). В жидкофазном восстановительном процессе отсутствует столб шихты и восстановление в твердой фазе. Такие процессы характеризуются коротким временем контакта реагирующих компонентов. Таким образом, при переработке одинакового сырья в доменной печи и в жидкой ванне в последнем процессе содержание фосфора в чугуне будет всегда меньше, чем в доменном (в процессе Hismelt типичное содержание фосфора в чугуне 0,02-0,04 % [48, стр. 391], в Ромелте – 0,02 % [49, стр. 247]).

В Ромелте в зависимости от величин температуры, основности и окисленности шлака можно создать условия как для перехода фосфора в металл (как в доменной печи), так и в шлак (по аналогии с дефосфорацией стали). В опытных плавках [49, стр. 247, 49] в металл переходило до 80 % фосфора при основности $B=0,65-0,75$ и содержании $Fe_{общ}$. В шлак - 1-2 % (коэффициент распределения фосфора $(P)/[P]=0,2-0,4$). При основности $B=1,1-1,2$ в шлак переходило до 65-85 % P, в металл – 5-25 %, в газ – 5-10 %. Примерное содержание фосфора в материалах опытных плавков в Ромелте при указанных условиях представлено в таблице 1.7.

Таблица 1.7 - Содержание фосфора в продуктах опытных плавков в Ромелт

Продукт плавки	Содержание фосфора, %
Руда	0,12
Настыль	1,2
Шлак	2,2
Шлам	1,0
Чугун	0,02

В статье [51] приводятся данные опытных плавков на установке ПЖВ Новолипецкого металлургического комбината. Отмечается, что при основности шлака 1,1 – 1,2, температуре шлака на желобе 1370-1430 °С, около 5-10 % фосфора переходило в газ, 69 % - в шлак,

остальное – в металл. Поскольку в соответствии с классическими представлениями [23, 52] для процесса дефосфорации металла необходимы пониженные температуры, то при наблюдаемых по ходу плавки колебаниях температуры (1370-1430 °С) может происходить рефосфорация. Это обуславливает тот факт, что в экспериментальных плавках минимальное достигнутое содержание фосфора в металле составило 0,008 %, но в конечном продукте его содержание возросло до 0,07 %. Автор делает вывод, что процесс должен вестись при температурах, не превышающих 1380-1420 °С, содержания FeO \approx 5-7 %, основности шлака – 1,1-1,2. В целом в процессе жидкофазного восстановления типа «Ромелт» возможно получение металла с содержанием фосфора \leq 0,01 %.

В работах [53-55] приводится сравнительный анализ содержания фосфора, серы, кремния и углерода в чугунах различных процессов (таблица 1.8). Указывается, что при переработке высокофосфористых концентратов (0,12 % P) в агрегате HSmelt на экспериментальном заводе (Квинана, Австралия) большая часть фосфора окислилась с переводом его в шлак, и содержание фосфора в конечном чугуне составило менее 0,04 % [53,54]. При переработке одинакового сырья в доменной печи, Corex и HSmelt наименьшее содержание фосфора - в чугуне последнего (см. рисунок 3).

В приведенной таблице (см. таблицу 1.8) данные по технологии Fastmelt относятся к варианту процесса, при котором полученное в печи с вращающимся подом (ПВП) горячее губчатое железо (ГЖ) поступает в электрическую чугуноплавильную печь, где происходят плавление, отделение чугуна от шлака, десульфурация металла и стабилизация содержания углерода в чугуне. Таким образом, для достижения чугуна требуемого состава в процесс вводится дополнительная технологическая операция. Процесс Corex [56] относится к твердофазным процессам (Itmk3, Finex, Midrex, DRyIron), и в нем, как и в доменной печи, фосфор практически полностью переходит из шихтовых материалов в чугун, что ужесточает требования к шихтовым материалам по содержанию в них фосфора.

Таблица 1.8 Содержание основных компонентов в чугунах доменного процесса, HSmelt, Corex

Типичный состав	Доменная печь	HSmelt	Corex	Fastmelt
C	4,5%	4,3 \pm 0,2%	4,5 – 4,7%	2,5-4,5
Si	0,5 \pm 0,3%	0%	0,6 \pm 0,2%	0,1-0,6
P	0,09 \pm 0,02%	0,03 \pm 0,01%	< 0,10%	< 0,04
S	0,04 \pm 0,02%	0,1 \pm 0,1%	0,01 \pm 0,02%	< 0,05
Температура	1430 – 1500°С	1480 \pm 15°С	1490 – 1520°С	-

При плавлении и восстановлении материалов с получением чугуна и шлака в одной зоне печи сохраняется возможность рефосфорации металла и достижение шлаком фосфатной

емкости. При разделении печи на плавильную (окислительную) и восстановительную зоны в первой отсутствует металлическая фаза.

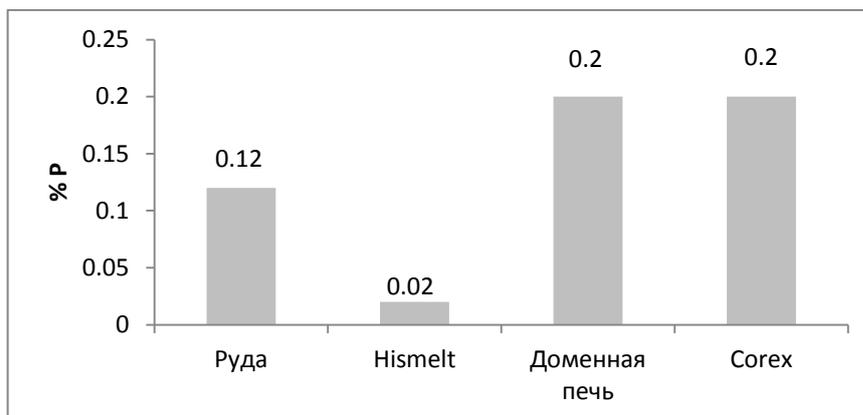


Рисунок 3 Сравнение содержания фосфора в исходной руде и в чугунах процессов Hismelt, Corex, доменной печи

Таким образом, при осуществлении перевода фосфора в газовую фазу в первой зоне на восстановление во вторую зону попадает расплав с пониженным содержанием фосфора, и дальнейшее восстановление металла происходит из чистого, обезфосфоренного, материала. При разделении во второй зоне металла и шлака возможна дополнительная дефосфорация металла шлаком. Таким образом, в жидкофазных процессах возможно получение чистого по фосфору чугуна. При разделении агрегата на две зоны (плавильную (окислительную) и восстановительную) можно ожидать более глубокой дефосфорации.

1.4 Обзор теоретических и экспериментальных данных по поведению серы в металлургических процессах

1.4.1 Сера в аглодоменном процессе

В зависимости от дальнейшего использования, содержание серы в чугуне не должно превышать 0,03-0,05 %. В доменную печь до 90 % серы вносится с коксом, ее содержание в нем составляет 0,5-1,5 %. В коксе сера находится в виде трех модификаций: органической, сульфидной и сульфатной, причем первые две являются основными. В рудных материалах сера находится в виде сульфидов железа (пирит FeS_2 , пирротин Fe_{1+x}S) и сульфатов (CaSO_4 , BaSO_4), содержание серы в различных руда колеблется в пределах 0,01-0,30 %. При подготовке руд к плавке происходит перестройка соединений, содержащих серу. Остаточная сера в агломерате находится в виде сульфидов железа и кальция, сульфатов кальция и бария, в окатышах – в

основном в виде сульфата кальция. В доменной печи сера распределяется между чугуном, шлаком и газом. При 1000 °С сера начинает улетучиваться из кокса, однако газообразная сера практически целиком активно поглощается компонентами шихты, особенно CaO, FeO, MnO, Fe_{мет.} Лишь 10 % серы, попадающей в доменную печь, удаляется с печными газами. Содержание серы в рудной части шихты растёт по мере ее опускания. Следовательно, имеет место циркуляция и накопление серы в доменной печи подобно щелочам, и присутствие серы любой модификации нежелательно для доменного процесса.

В доменных шлаках сера находится в виде сульфатов кальция, марганца и железа, большая часть серы связана с кальцием в виде CaS. Реакцию десульфурации чугуна шлаком можно представить в следующем виде [20]:



Степень удаления серы со шлаком зависит от количества шлака и его физических свойств, а также от прихода серы в печь и нагрева горна. Десульфурация идет эффективнее при большом количестве шлака и при повышенной температуре. Однако такой подход идет вразрез с понятиями об экономичности производства и расходования энергоресурсов. Серопоглотительная способность шлака значительно возрастает при введении в него CaF₂, так как при этом шлаки сильно разжижаются. В результате появляется возможность повысить основность шлака при сохранении его вязкости. Однако использование фтористого кальция также связано с дополнительными материальными и финансовыми затратами.

Без применения дополнительных мер по десульфурации чугуна содержание серы в нем может достигать 0,6 %. Для глубокой десульфурации применяют металлический магний. При расходе магния 0,7-1,0 кг/т чугуна достигается снижение содержания серы в конечном продукте до значений 0,003-0,005 %.

1.4.2 Сера в сталеплавильном производстве

Железо и сера обладают неограниченной растворимостью в жидком состоянии и очень малой растворимостью в твердом [57] (см. рисунок 4).

Вследствие понижения растворимости во время кристаллизации стали и ее охлаждения сера выделяется из раствора в виде включений сульфидов или оксисульфидов FeS·FeO. Так как выделение этих включений происходит в конце затвердевания, то они распределяются по границам зерен уже сформировавшихся кристаллов, тем самым ослабляя их связь, за счет чего ухудшаются свойства металла.

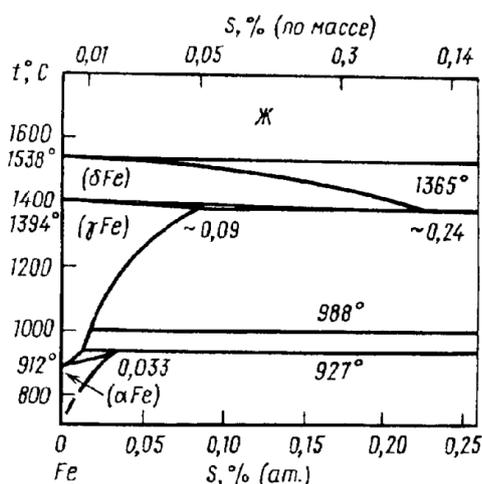


Рисунок 4 Диаграмма состояния Fe-S

При комнатной и близких к ней температурах включения сульфидов понижают механические свойства стали – пластичность, ударную вязкость. При температуре горячей прокатки сера вызывает понижение технологической пластичности стали, называемое красноломкостью (образование трещин во время обработки давлением). Степень влияния серы на свойства стали зависит от характера сульфидных включений и их расположения в металле. Абсолютно вреден сульфид железа FeS, вызывающий кристаллизационные трещины. Для предотвращения влияния FeS в стали вводят марганец (0,25-0,80 % в рядовой углеродистой стали [58, 59]) с целью замещения сульфида железа сульфидом марганца MnS. На защиту всех сталей от горячеломкости уходят сотни тысяч тонн марганца. В условиях повышения цен на него специалисты приходят к мнению, что может стать выгоднее поддерживать необходимое соотношение Mn:S в стали, снижая содержание серы в ней (десульфурацией чугуна и стали, выплавкой из «первородной шихты» прямого восстановления, не соприкасавшейся с коксом [59]).

Понижение содержания серы в металле в процессе плавки происходит в результате перехода ее в шлак:



Наибольшая степень десульфурации достигается при введении большого количества CaO в шлак, значительно меньший эффект дают MnO и MgO. В дуговых печах в окислительный период трудно достичь высокой степени десульфурации, так как коэффициент распределения серы между металлом и шлаком небольшой и для более полной десульфурации потребовалось бы многократное скачивание шлака. При плавке в восстановительный период под высокоосновным шлаком можно получить сталь с низким содержанием серы, однако скорость диффузии в системе металл-шлак не велика, так как в этот период отсутствует перемешивание ванны, вызываемое окислением углерода. Низкая скорость десульфурации

снижает производительность печи. Поэтому применяют также внепечную десульфурацию. При этом металл обрабатывают в ковше во время выпуска твердыми порошкообразными материалами или жидкими синтетическими шлаками с высокой десульфурующей способностью. С применением внепечной десульфурации можно достичь содержания серы в готовом металле на уровне 0,005-0,008 % [25].

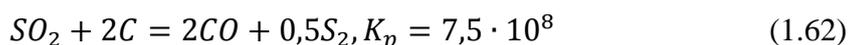
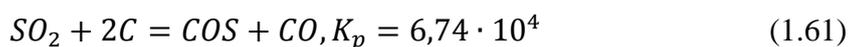
1.4.3 Поведение серы в жидкофазных процессах

Как и в доменный процесс, в Ромелт сера может попадать из железосодержащих материалов, флюсующих добавок и угля. В сырье сера содержится в основном в виде сульфидов (пирита FeS_2 и пирротина SeS_{1+x}) и сульфатов (CaSO_4 и BaSO_4), в угле – в виде сульфидов (в основном пирита) и органических соединений [49, 60].

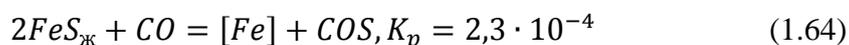
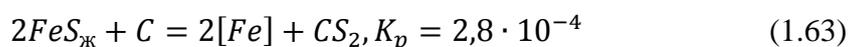
В жидкофазном процессе типа Ромелт в объеме ванны протекают одновременно окислительные (горение углерода в кислороде барботажного дутья) и восстановительные (восстановление железа из расплава углеродом угля) процессы. Считается, что эти процессы имеют друг на друга сравнительно малое взаимное влияние, так как окислительные условия создаются в околорурменных зонах, восстановительные – вне зон продувки; время удаления образовавшегося полупродукта из зоны барботажа на порядок меньше постоянной массообмена шлаковой ванны с барботажными столбами [61] Это позволяет рассматривать их отдельно и анализировать поведение элементов (в том числе серы).

По результатам исследований [49] установлено, что приходящая с сырьем сера сначала полностью переходит в шлак, а затем основная ее часть удаляется из него в газовую фазу в процессе продувки. Сера угля распределяется между металлом, шлаком, коксовым остатком и газовой фазой, а затем из коксового остатка также удаляется в газ.

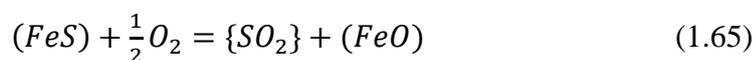
При попадании частиц угля в шлаковую ванну, нагретой до температуры порядка 1500 °С, из них начинают интенсивно выделяться летучие. Поскольку этот процесс завершается за короткое время, и в этот период уголь в шлаковую ванну не замешивается, то сера, удаляющаяся при пиролизе, не участвует в дальнейшем перераспределении между продуктами плавки. По данным экспериментов [62] с Анжерским углем, а также углями Кузнецкого, Канско-Ачинского, Донецкого, Печорского бассейнов, доля серы, удаляемой с летучими, составила 16,7-44 %. Авторы работы [62] указывают, что в коксовом остатке сера находится преимущественно в виде FeS . Затем при горении коксового остатка и выгорании из шлака части серы, перешедшей с золой коксового остатка в шлак в виде сульфида железа, осуществляется дальнейший переход серы в газовую фазу в виде SO_2 с последующей частичной конверсией по реакциям типа:



Некоторая часть серы может удаляться в газовую фазу в процессе восстановления по реакциям:



В ванне агрегата также получает развитие процесс перехода серы в металл во время образования и роста капель. Авторы работы [49] объясняют это тем, что при восстановлении оксидов происходит рост капель чугуна на зародышах сульфида железа при одновременном поступлении серы из коксового остатка в металл. Однако при этом происходит также удаление серы из металла в шлак по реакции (1.60). В околоруменных зонах сера из шлака окисляется кислородом дутья до SO_2 :



Затем FeO вновь восстанавливается. Конечное содержание серы в чугуне составляет 0,05-0,06 % (при исходном содержании серы в угле 0,36-0,47 %) [49].

1.5 Обзор теоретических представлений о термодинамике шлаковых расплавов

Эволюция представлений о строении шлаковых расплавов привела к появлению целого ряда теорий, описывающих физические и физико-химические свойства шлаковых расплавов. Все эти теории можно разделить на две основные группы:

1) Теории, в которых принимается, что шлаковый расплав представляет собой раствор оксидов (простых (свободных) или сложных) (молекулярные теории, теории ассоциированных растворов). Некоторые из этих теорий допускают частичную диссоциацию оксидов на ионы;

2) Ионные теории, в которых принимается, что шлак является раствором ионов, и их взаимодействие определяет термодинамические характеристики шлакового расплава (теория совершенных ионных растворов (ТСИР), регулярных ионных растворов (ТРИР), квазихимическая теория, полимеризационная теория, теория растворов с коллективной системой электронов и т.д.).

Молекулярная теория строения шлаков. В 30-е годы Г. Шенк разработал систему расчета равновесий оксидных растворов и шлаковых систем. Его теория основывалась на предположении о том, что в шлаках существуют простые молекулы окислов (CaO , FeO и т.д.) и более сложные молекулы химических соединений, некоторые из которых могут частично

диссоциировать – метасиликат кальция ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), ортосиликаты железа ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) и марганца ($2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$), трехкальциевый феррит ($3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), четырехкальциевый фосфат ($4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$). Реакции между ними должны подчиняться идеальному закону действующих масс, а активности отождествлялись с величинами концентраций соответствующих молекулярных компонентов. Выбор соединений не является обоснованным, так как очевидно, что в шлаке могут существовать и другие сложные химические соединения.

Вскоре выяснилось, что такая концепция противоречит экспериментальным данным и приходит в противоречие с физико-химическими исследованиями. Поэтому получило развитие новое представление о строении жидких шлаках, основанное на предположении об их электрохимическом взаимодействии. В предлагаемой теории шлак представляет собой раствор ионов. Предположение об ионном строении шлаков подтверждается тем, что жидкие шлаки обладают электропроводностью.

Модель совершенного ионного раствора М. И. Темкина. Первой моделью, основанной на представлении о шлаках как об ионных растворах, стала модель совершенного ионного раствора, предложенная М.И. Темкиным (СИР). Дальнейшее ее совершенствование привело к появлению многих других моделей, которые позволяют более точно производить расчеты и более полно отражают природу шлаков, однако являются ее производными. Отличительной чертой ионного раствора по сравнению с раствором, состоящим из незаряженных частиц, является дополнительный порядок в расположении ионов, обусловленный их зарядом.

В соответствии с допущениями, принятыми в модели, раствор обладает следующими свойствами [63]:

- 1) Раствор состоит только из ионов и не содержит электронейтральных частиц;
- 2) Ближайшими соседями в растворе, как в кристалле, являются ионы противоположного знака. Каждый катион всегда окружен анионами, каждый анион – катионами, поэтому взаимные перестановки катионов и анионов должны быть исключены из рассмотрения, они приводят к нереализуемым конфигурациям. Следует считать, что возрастание энтропии при смешении расплавленных солей обусловлено перестановками катионов и такими же перестановками анионов;
- 3) Одноименно заряженные частицы полностью равноценны в отношении их взаимодействия с соседями. Из этого условия вытекает чисто статистическое, т.е. равномерное, распределение ионов одного знака вблизи ионов другого знака. Энтальпия является аддитивной функцией энтальпий компонентов.

В модели предполагается, что все компоненты раствора полностью диссоциируют на ионы, раствор образуется без теплового эффекта, $\Delta H_{\text{см}}=0$.

Энтропия смешения является суммой энтропий смешения катионов и анионов:

$$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_+ + \Delta S_- = -R \sum n_i \ln x_i - R \sum n_i \ln y_i, \quad (1.66)$$

где x_i, y_i – ионные доли катионов и анионов.

$$x_i = \frac{n_i^{(+)}}{\sum n_i^{(+)}} \text{ и } y_i = \frac{n_i^{(-)}}{\sum n_i^{(-)}}, \quad (1.67)$$

где $n_i^{(+)}, n_i^{(-)}$ – число молей катионов и анионов, образованных при полной электролитической диссоциации 1 моля компонента i , например $MeO \rightarrow Me^{2+} + O^{2-}$.

В соответствии с данной теорией, выражение для энергии Гиббса всего раствора примет вид:

$$G = H - TS = n_1(H_1^0 - TS_1^0) + n_2(H_2^0 - TS_2^0) + \dots + \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}} = n_1G_1^0 + n_2G_2^0 + \dots + \Delta G_{\text{см}} = \sum_{i=1}^k n_i G_i^0 + \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}, \quad (1.68)$$

где G_i^0 – энергия Гиббса одного моля чистого компонента i ;

$\Delta G_{\text{см}}$ – энергия Гиббса смешения компонентов.

Продифференцировав выражение для энергии Гиббса по числу молей компонента, находим его химический потенциал:

$$\begin{aligned} \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j} &= G_i^0 + \frac{\partial}{\partial n_i} (\Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}})_{T,P,n_j} = \\ &= G_j^0 + \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{см}}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}. \end{aligned} \quad (1.69)$$

Поскольку общее выражение для химического потенциала компонента имеет вид:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (1.70)$$

то

$$RT \ln a_i = \frac{\partial}{\partial n_i} (\Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}})_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{см}}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}. \quad (1.71)$$

$$\ln a_i = \ln x_i + \ln y_i = \ln(x_i, y_i). \quad (1.72)$$

Отсюда

$$a_i = x_i y_i. \quad (1.73)$$

Таким образом, по модели совершенного ионного раствора активность компонента равна произведению ионных долей аниона и катиона.

Согласно ТСИР компонентами расплава являются простые ионы Me^{2+}, O^{2-}, S^{2-} , а диоксид кремния – в виде аниона SiO_4^{4-} , который образуется по схеме:



Однако данную теорию можно применять только для сильно основных шлаков. При достижении содержания кремния в расплаве более 20 % в шлаке происходит полимеризация кремнекислородных комплексов, и расчет по ТСИР может давать неверные результаты.

Модель регулярного ионного раствора В. А. Кожеурова. В модели регулярного ионного раствора [64] в отличие от совершенного ионного раствора учитывается неаддитивность теплосодержания, или тепловой эффект смешения компонентов. Принято, что все оксиды полностью диссоциированы на одноатомные катионы и анион кислорода, например



Таким образом, общим анионом в шлаковом расплаве является O^{2-} .

Энтродпия регулярного ионного раствора рассчитывается так же, как и энтропия совершенного ионного раствора. Вклад в энтропию регулярного ионного раствора с общим анионом дают только катионы. Катионы размещены по катионным местам случайным образом.

Энергия Гиббса моля двухкомпонентного раствора равняется:

$$G = H - TS = x_1(H_1^0 - TS_1^0) + x_2(H_2^0 - TS_2^0) + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1 x_2 Q_{12}, \quad (1.77)$$

где $(H_1^0 - TS_1^0) = G_1^0$, $(H_2^0 - TS_2^0) = G_2^0$ – мольные энергии Гиббса чистых компонентов.

При переходе на многокомпонентные шлаки выражение для энергии Гиббса одного моля примет вид:

$$G = \sum_{i=1}^k x_i G_i^0 + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij}. \quad (1.78)$$

Перейдем к полной энергии Гиббса всего раствора, состоящего из $\sum v_i n_i$ молей катионов. Для этого нужно умножить энергию Гиббса одного моля на число молей катионов:

$$G' = G \sum v_i n_i = \sum v_i n_i G_i^0 + RT \sum v_i n_i \ln x_i + \frac{\sum \sum v_i n_i v_j n_j Q_{ij}}{\sum v_i n_i}. \quad (1.79)$$

Дифференцированием энергии Гиббса по числу молей компонента 1 получим химический потенциал компонента:

$$\mu_l = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_l} \right)_{P, T, n_i \neq n_j} = v_l (G_l^0 + RT \ln x_l + \sum_{i=1}^{l-1} x_i Q_{il} + \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{li} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij}). \quad (1.80)$$

С другой стороны, химический потенциал компонента 1, молекула которого содержит v_l катионов равен:

$$\mu_l = v_l (\mu_l^0 + RT \ln x_l + RT \ln \gamma_l). \quad (1.81)$$

Сравнивая выражения (1.75) и (1.76) получим:

связей SiO_2 с Me_2O (MeO) больше, чем при образовании полимерных комплексов, и диоксид кремния стремится образовывать связи с Me_2O (MeO).

Многие полимеры из-за однотипности строения молекул растворяются в собственных мономерах или димерах с нулевым тепловым эффектом [66, стр. 161]. Форма самих полимерных комплексов близка к сферической. Эти факторы минимизируют вклад конфигурационной энтропии, а энтропия смешения близка к идеальной. Таким образом, поведение силикатного расплава можно успешно описывать как идеальный раствор.

Для двухкомпонентной системы, содержащей оксид кремния, воспользуемся следующими рассуждениями. Общее число молей ионов кислорода в системе MeO-SiO_2 равно x_1+2x_2 . Число молей валентных связей кремния $4x_2$. Разность этих величин представляет собой количество молей валентных связей кремния, которые «принудительно» связаны общим ионом кислорода. Поэтому вероятность появления металла около иона кислорода, связанного в Si-O-Si , пропорциональна произведению $x_1(3x_2 - 1)$. Это выражение необходимо учесть в выражении для энтальпии раствора, при чем лучшее согласие с опытом достигается, если принять этот поправочный член равным $x_1(3x_2 - 1)^2$.

Тогда выражение для энтальпии расплава, в котором происходит полимеризация, будет иметь вид:

$$H = x_1H_1^0 + x_2H_2^0 + x_1x_2Q_{12} + x_1(3x_2 - 1)^2q_1, \quad (1.84)$$

где q_1 - энергетический параметр, $q_1 > 0$.

Выражение для энтропии идеального раствора:

$$S = x_1S_1^0 + x_2S_2^0 - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (1.85)$$

Тогда энергия Гиббса одного моля бинарного силикатного расплава выразится уравнением:

$$\begin{aligned} G &= H - TS = \\ &= x_1G_1^0 + x_2G_2^0 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1x_2Q_{12} + x_1(3x_2 - 1)^2q_1 \end{aligned} \quad (1.86)$$

Умножив полученное выражение на число молей ($n_1 + n_2$) и дифференцируя его по числу молей компонента, выражения химических потенциалов компонентов:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \left(\frac{\delta G'}{\delta n_1} \right)_{P,T,n_2} = \\ &= G_1^0 + RT \ln x_1 + x_2^2Q_{12} + (3x_2 - 1)^2q_1 - 6x_1x_2(3x_2 - 1)q_1 \end{aligned} \quad (1.87)$$

$$\mu_2 = \left(\frac{\delta G'}{\delta n_2} \right)_{P,T,n_1} = G_2^0 + RT \ln x_2 + x_1^2Q_{12} + 6x_1^2(3x_2 - 1)q_1 \quad (1.88)$$

Так как выражение для химического потенциала в растворе имеет вид:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i, \quad (1.89)$$

то получим уравнения для коэффициентов активности компонентов [63]:

$$RT \ln \gamma_1 = x_2^2 Q_{12} + (3x_2 - 1)q_1 - 6x_1x_2(3x_2 - 1)q_1 \quad (1.90)$$

$$RT \ln \gamma_2 = x_1^2 Q_{12} + 6x_1^2(3x_2 - 1)q_1 \quad (1.91)$$

Переходя на многокомпонентные кислые шлаки имеем (для компонента l , при количестве компонентов в системе равном k):

$$RT \ln \gamma_l = \sum_{i=1}^{l-1} x_i \cdot Q_{il} + \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{li} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i \cdot x_j \cdot Q_{ij} + (3x_k - 1)q_l - 6x_l(3x_5 - 1) \sum_{i=1}^{l-1} x_i q_i \quad (1.92)$$

В соответствии с литературными данными [63, 64, 67], можно рекомендовать энергии смешения компонентов, представленные в таблице 1.9. Значения полимеризационных энергетических параметров q_i , характеризующих основной (амфотерный) оксид в силикатной системе приняты в соответствии с данными источника [67] и представлены в таблице 1.10.

Таблица 1.9 - Энергии смешения компонентов в шлаковом расплаве (по модели Кожеурова), кДж

компонент j \ компонент i		2	3	4	5	6	7
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	TiO ₂
1	P ₂ O ₅	0	0	-200,966	0	0	0
2	SiO ₂		10,5	-148,3	-230,6	6,7	0
3	Al ₂ O ₃			-97,5	-32,2	8,4	0
4	CaO				30	-39,7	-130
5	MgO					-10,5	80
6	FeO						0

Таблица 1.10 - Значения полимеризационных параметров

Оксиды	FeO	MnO	MgO	CaO	Al ₂ O ₃
q_i , кДж/моль	10,0	27,0	63,2	34,2	2,9

Выводы по главе

Анализ обширного объема исследований в области поведения фосфора в различных промышленных агрегатах, методов дефосфорации металлов и шлаковых расплавов, влияния различных факторов на дефосфорацию стали и шлаков, поведения фосфора в процессах внедоменного получения чугуна, термодинамики и кинетики оксидных расплавов позволил сделать следующие выводы.

При дефосфорации стали применяют высокоосновной шлак высокой окисленности и поддерживают пониженную температуру. Оксид кальция взаимодействует с фосфором, находящимся в металле, и связывает его в фосфат. В окислительных условиях дефосфорация стали происходит сравнительно легко, однако существует предел, при котором переход фосфора из металла в шлак прекращается – шлак достигает фосфатной емкости. Для легированных сталей дефосфорацию необходимо проводить в восстановительных условиях, так как в противном случае окисляются и теряются со шлаком легирующие компоненты. В шлаках восстановительной дефосфорации фосфор находится в виде фосфидов, и шлак характеризуется фосфидной емкостью. Для более полной дефосфорации шлак скачивают после его насыщения фосфором и наводят новый, не содержащий фосфор. Это является дополнительной технологической операцией, усложняющей процесс производства стали, увеличивающий ее стоимость, ужесточающей требования к шлакообразующим материалам по содержанию в них фосфора.

Удаление фосфора из шлаков при дефосфорации позволит избежать достижения шлаком фосфидной емкости, а значит, отсутствует необходимость в скачивании и повторном наведении шлака, а кроме того, при отсутствии фосфора в шлаке исключается возможность рефосфорации металла. Были предложены методы, при которых на шлак присаживают углеродистый материал (или другой восстановитель, например, Al), который восстанавливает фосфор из шлака с переводом его в газовую фазу. Однако при этом сохраняется возможность рефосфорации, так как фосфор, восстанавливаясь из шлака, может переходить как в газ, так и в металл, что снижает эффективность процесса. В газовую фазу в восстановительных условиях фосфор переходит в виде P, P₂ или P₄.

Проблеме дефосфорации шлаков уделяется большое внимание также и в связи с тем, что в них может содержаться количество фосфора, сравнимое с его содержанием в фосфорных рудах.

Самым прочным соединением, в котором фосфор находится в оксидных расплавах и природном минеральном сырье является фосфат кальция Ca₃(PO₄)₂. При твердофазных взаимодействиях он не разлагается. Условием извлечения фосфора из данного соединения

является его взаимодействие с углеродом. Присутствие в системе SiO_2 оказывает заметное влияние на эту реакцию, значительно облегчая переход фосфора в газ. Это явление используется при производстве фосфора из фосфорных руд. Результаты исследований на электронном микроскопе показывают, что кристаллические фазы в шлаках можно разделить на 4 основных группы:

- фаза А: содержит фосфор в количестве 10 % и более, практически не содержит железо;
- фаза В: состоит в основном из Ca и Si, содержит до нескольких процентов фосфора;
- фаза С: имеет состав близкий к чистому Fe_2O_3 ;
- фаза D: представляет собой систему $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Фазы А и В представляют собой фосфаты кальция типа $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ (C_4P) или $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ (C_3P) или их твердые растворы с кальциевым силикатом $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S), и они распределены в матрице $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, состоящей из фаз С и D.

В соответствии с теорией регулярных ионных растворов в расплавленных шлаках нет химических соединений, а все компоненты присутствуют в виде ионов. Таким образом, поведение фосфора будет сильно отличаться от механизмов, описывающих твердофазные взаимодействия, и будет характеризоваться его взаимодействием с другими компонентами в жидкой фазе (энергиями смешения, активностями).

В связи с истощением качественных руд в производство вовлекается все больше запасов, ранее считавшихся забалансовыми. Поскольку в доменной печи из сырья, содержащего большое количество фосфора, произвести чистый чугун невозможно, то особую актуальность приобретают внедоменные методы получения чугуна. В твердофазных процессах так же, как и в доменном, до 90 % P, содержащегося в исходной шихте, переходит в металл. Поэтому единственным на сегодняшний день методом получения из фосфористого сырья кондиционного по фосфору чугуна являются методы жидкофазного восстановления (типа Ромелт, AusIron и т.д.). Действительно, при переработке одинакового сырья, например, в доменной печи и в процессах жидкофазного восстановления, содержание фосфора в чугунах в последних будет всегда меньше. Это объясняется отсутствием столба шихты и восстановления в твердой фазе. Фосфор шихты в таких процессах распределяется в основном между шлаком и газом, и лишь 20 % переходит в металл. При разделении печи на плавильную (окислительную) и восстановительную зоны в первой отсутствует металлическая фаза. Таким образом, при осуществлении перевода фосфора в газовую фазу в первой зоне на восстановление во вторую зону попадает расплав с пониженным содержанием фосфора, и дальнейшее восстановление металла происходит из чистого, обесфосфоренного, материала. При разделении во второй зоне металла и шлака возможна дополнительная дефосфорация металла шлаком. Таким образом, в

жидкофазных процессах возможно получение чистого по фосфору чугуна. При разделении агрегата на две зоны можно ожидать более глубокой дефосфорации.

Содержание серы в чугуне регламентируется в пределах 0,03-0,05 %. Без применения дополнительных мер по десульфурации чугуна содержание серы в нем может достигать 0,6 %. Для глубокой десульфурации применяют металлический магний. При этом достигается снижение содержания серы в конечном продукте до значений 0,003-0,005 %. Для достижения содержания серы в готовой стали на уровне 0,005-0,008 % также применяют выпечную десульфурацию. По результатам опытных плавов процесса Romelt установлено, что удаление серы из шихтовых материалов в газовую фазу достигает 90 %. Высокая степень удаления серы в газовую фазу в барботажных процессах обусловлена наличием окислительных условий в околофурменных зонах в ванне расплава. Однако одновременно с окислительной в ванне расплава существует и восстановительная зона (вне зоны продувки). Разделение агрегата на две ванны – плавильную и восстановительную позволит избежать взаимного влияния двух зон друг на друга и добиться более полного рафинирования расплава от серы и фосфора. Таким образом, исследование поведения фосфора и серы в оксидных расплавах при различных условиях является актуальной задачей.

ГЛАВА 2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ФОСФОРА В СИСТЕМАХ $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ И $\text{FeO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

2.1 Расчет энергий смешения $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ и $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$

Сравнивая энергии смешения компонентов оксидного расплава, можно оценить характер их взаимодействия. В литературе описаны хорошо известные энергии смешения основных компонентов шлаковых расплавов (см. таблицу 2.1). Поскольку поведение оксида фосфора в шлаковом расплаве во многом зависит от оксидов кремния и кальция, то необходимо было оценить энергию смешения $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ и $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ и сравнить их с величинами, указанными в литературных источниках. Для этого воспользовались методикой, изложенной в работе [63]. Необходимо знать теплоту и температуру плавления чистых компонентов системы, а также воспользоваться диаграммами состояния $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$. [68, 69] и $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ [70] (см. рисунок 4).

Определение энергии смешения $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$. Энергия смешения $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ была оценена по формуле [63]:

$$Q_{12} = \frac{\Delta H_{\text{пл1}}(T - T_{\text{пл1}})}{\nu_1 x_2^2} - \frac{RT \ln x_1}{x_2^2} \quad (2.1)$$

где $\Delta H_{\text{пл1}}$ - энтальпия плавления 1-го компонента, Дж/моль;

$T_{\text{пл1}}$ - температура плавления 1-го компонента, К;

x_1, x_2 - ионные доли катионов 1-го и 2-го компонентов, д.е.;

T - температура, К;

ν_1 - число катионов в молекуле 1-го компонента.

За компонент 1 был выбран CaO . В правой части диаграммы состояния (см. рисунок 5) выбиралась точка на линии ликвидус при температуре 1750 °С (2023 К). В ней $x_1=0,77, x_2=0,23$. Температура плавления CaO составляет 2873 К [71], теплоту плавления – 50,24 кДж/моль [71], $\nu_1=1$. Тогда в соответствии с формулой (2.1) $Q_{\text{CaO-P}_2\text{O}_5} = -193$ кДж/моль. По данным В.А. Кожеурова, $Q_{\text{CaO-P}_2\text{O}_5} = -201$ кДж/моль [64], что согласуется с рассчитанной величиной.

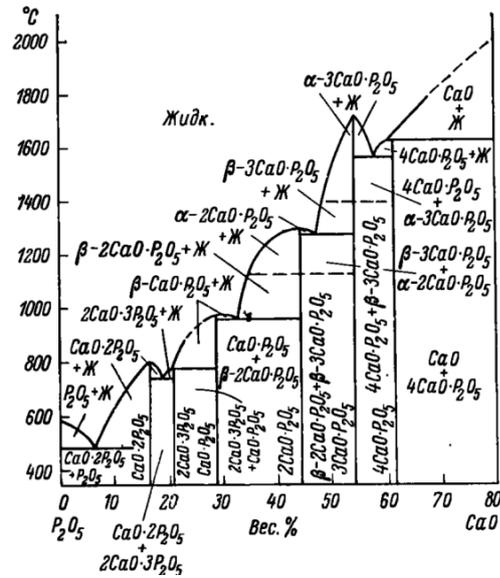


Рисунок 5 Диаграмма состояния P₂O₅-CaO [69]

Определение энергии смешения SiO₂-P₂O₅. Энергия смешения SiO₂-P₂O₅ была оценена по формуле (5.1).

В правой части диаграммы состояния (см. рисунок 6) выбирали точку на линии ликвидус при температуре 1750 °C (2023 К). В ней x₁=0,93, x₂=0,07. Температура плавления SiO₂ соответствует 1993 К [57], теплота плавления – 8,54 кДж/моль [57], ν₁=1. Тогда в соответствии с (5.1) Q_{SiO₂-P₂O₅} = 2 кДж/моль. В соответствии с данными В.А. Кожеурова Q_{SiO₂-P₂O₅} = 0 кДж/моль [64], и рассчитанная величина в 2 кДж/моль является очень маленькой, что говорит об очень слабом взаимодействии SiO₂ – P₂O₅ в расплаве.

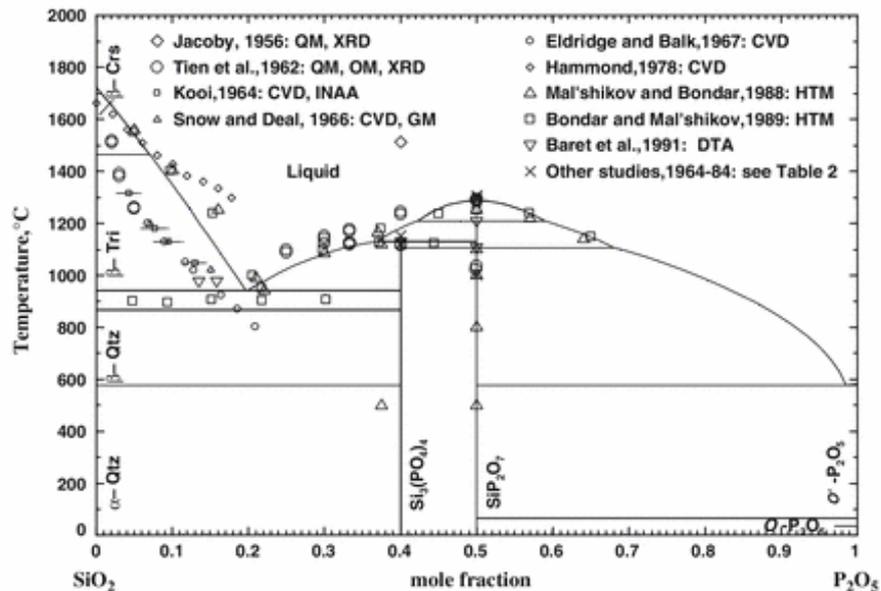


Рисунок 6 - Диаграмма состояния SiO₂-P₂O₅ [70]

Оценка ошибки определения энергий смешения.

$$\Delta Q_{12\text{сист}} = \left| \frac{\Delta H_{\Pi}(T - T_{\Pi})}{\nu_1 T_{\Pi} x_2^2} \right| \left[\frac{\Delta(\Delta H_{\Pi})}{\Delta H_{\Pi}} + \frac{\Delta T}{T_{\Pi}} \left(1 + \frac{T}{T_{\Pi}} \right) + \frac{2\Delta x_2^2}{x_2} \right] + \left| \frac{RT \ln x_1}{x_2^2} \right| \left(\frac{\Delta T}{T_{\Pi}} + \left| \frac{\Delta x_1}{x_1 \ln x_1} \right| + \frac{2\Delta x_2}{x_2} \right). \quad (2.2)$$

Приняв $\Delta(\Delta H_{\Pi CaO})=8$ кДж/моль, $\Delta(\Delta H_{\Pi SiO_2})=0,5$ кДж/моль, $\Delta T=20$ К, $\Delta x_1 = \Delta x_2 = 0,001$ моль, получили:

$$\Delta Q_{CaO-P_2O_5\text{сист}}=9,4 \text{ кДж/моль (примем } Q_{CaO-P_2O_5} = 0 \text{ кДж/моль);}$$

$$\Delta Q_{SiO_2-P_2O_5\text{сист}}=26,8 \text{ кДж/моль.}$$

По результатам расчетов и литературным данным были приняты следующие величины энергий смешения, которые были использованы в последующих термодинамических расчетах (см. таблицу 2.1).

Таблица 2.1 - Энергии смешения компонентов, кДж/моль [63]

Компонент		2	3	4	5	7
		Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	P ₂ O ₅
1	SiO ₂	20	-100	-200	0	0**
2	Al ₂ O ₃		-66	-25	0	20
3	CaO			30	-10	-201
4	MgO				0	0
5	FeO					0

2.2 Расчет активностей компонентов шлакового расплава системы CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-P₂O₅

Активности компонентов расплава системы CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-P₂O₅ рассчитывались при температуре 1773 К по методикам, предложенным в работах [63, 67].

Расчет активностей компонентов шлакового расплава по методике [63]. По методике, предложенной в работе [63], коэффициенты активности компонентов оксидного расплава определяются из уравнений:

$$RT \ln \gamma_l = \sum_{i=1}^{l-1} x_i Q_{il} + \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{li} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij}, \quad (2.3)$$

где l – порядковый номер компонента;

k - количество компонентов в системе;

x - мольная доля оксида;

Q_{ij} - энергия смешения компонентов, Дж/моль.

Тогда для первого компонента выражение для определения коэффициента активности имеет вид:

$$\begin{aligned}
 RT \ln \gamma_1 = & x_2 Q_{12} + x_3 Q_{13} + x_4 Q_{14} + x_5 Q_{15} + x_6 Q_{16} + \\
 & + x_7 Q_{17} - (x_1 x_2 Q_{12} + x_1 x_3 Q_{13} + x_1 x_4 Q_{14} + x_1 x_5 Q_{15} + \\
 & + x_1 x_6 Q_{16} + x_1 x_7 Q_{17} + x_2 x_3 Q_{23} + x_2 x_4 Q_{24} + x_2 x_5 Q_{25} + \\
 & + x_2 x_6 Q_{26} + x_2 x_7 Q_{27} + x_3 x_4 Q_{34} + x_3 x_5 Q_{35} + x_3 x_6 Q_{36} + \\
 & + x_3 x_7 Q_{37} + x_4 x_5 Q_{45} + x_4 x_6 Q_{46} + x_4 x_7 Q_{47} + x_5 x_6 Q_{56} + x_6 x_7 Q_{67}) \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

Аналогично для остальных компонентов расплава. Тогда активность компонента может быть выражена уравнением:

$$a_l = x_l \cdot \gamma_l. \quad (2.5)$$

В системах с большим содержанием SiO_2 наблюдается явление полимеризации - соседние кремнекислородные тетраэдры связываются друг с другом общим ионом кислорода, что обусловлено недостатком ионов кислорода в системе для насыщения четырех валентностей кремния. Это не может не отражаться на энтальпии системы, а также на числе конфигураций. Поэтому в выражения для определения коэффициента активности компонентов кислого шлака введена поправка, обусловленная полимеризацией. Таким образом, для кислых шлаков выражения для определения коэффициентов активности имеют вид:

$$\begin{aligned}
 RT \ln \gamma_1 = & \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{li} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij} + 6(1 - x_1)(3x_1 - 1) \sum_{i=1}^{k-1} x_i q_i, \quad (2.6) \\
 RT \ln \gamma_l = & \sum_{i=1}^{l-1} x_i Q_{li} + \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{li} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij} + \\
 & + (2x_1 - 1)^2 q_l - 6x_1(3x_1 - 1) \sum_{i=1}^{k-1} x_i q_i, \quad (2.7)
 \end{aligned}$$

где l – порядковый номер компонента;

k – количество компонентов в системе;

x – мольная доля оксида;

Q_{ij} – энергия смешения компонентов, Дж/моль,

q – энергетические параметры полимеризации, Дж/моль.

В рассматриваемой системе порядковый номер 1 соответствует оксиду кремния SiO_2 . Выражения для определения активности 1 компонента в рассматриваемой системе имеет вид:

$$\begin{aligned}
 RT \ln \gamma_1 = & x_2 Q_{12} + x_3 Q_{13} + x_4 Q_{14} + x_5 Q_{15} + x_6 Q_{16} + x_7 Q_{17} - \\
 & - (x_1 x_2 Q_{12} + x_1 x_3 Q_{13} + x_1 x_4 Q_{14} + x_1 x_5 Q_{15} + x_1 x_6 Q_{16} + x_1 x_7 Q_{17} + \\
 & + x_2 x_3 Q_{23} + x_2 x_4 Q_{24} + x_2 x_5 Q_{25} + x_2 x_6 Q_{26} + x_2 x_7 Q_{27} + x_3 x_4 Q_{34} + \\
 & + x_3 x_5 Q_{35} + x_3 x_6 Q_{36} + x_3 x_7 Q_{37} + x_4 x_5 Q_{45} + x_4 x_6 Q_{46} + x_4 x_7 Q_{47} + \\
 & + x_5 x_6 Q_{56} + x_6 x_7 Q_{67}) + 6(1 - x_1)(3x_1 - 1)(x_1 q_1 + x_2 q_2 + x_3 q_3 + \\
 & + x_4 q_4 + x_5 q_5 + x_6 q_6). \quad (2.8)
 \end{aligned}$$

Аналогично для остальных компонентов расплава.

В работе [63] предлагаются следующие величины полимеризационных энергетических параметров (см. таблицу 2.2).

Таблица 2.2 - Полимеризационные энергетические параметры, Дж/моль

Компонент	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	P ₂ O ₅
q_i	0	26400	34700	9600	0

По описанной методике был произведен расчет активностей и коэффициентов активностей компонентов системы CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-P₂O₅ с учетом полимеризации для различных значений основности ($B=CaO/SiO_2$). Для каждого значения основности рассчитывали мольную долю каждого компонента в 100 г шлака и по формулам 2.8, 2.5 определяли коэффициенты активности и активности компонентов расплава с учетом полимеризации (см. таблицу 2.4). Значения энергий смешения, использованные в расчете, указаны в таблице 2.1. Исходный состав оксидного расплава аналогичен тому, который может образовываться в процессах жидкофазного восстановления (см. таблицу 2.3).

Таблица 2.3 - Исходный состав оксидного расплава для расчета активностей и коэффициентов активностей компонентов в системе CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-P₂O₅, % масс.

№	Оксид	Основность								
		1,2	1,1	1	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40
1	SiO ₂	40,00	41,71	43,86	46,11	48,71	51,71	54,71	58,51	62,71
2	Al ₂ O ₃	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
3	CaO	47,71	46,00	43,85	41,60	39,00	36,00	33,00	29,20	25,00
4	MgO	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
5	P ₂ O ₅	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29

При расчете активностей целесообразно записывать формулы оксидов Al₂O₃, P₂O₅ как AlO_{1,5} и PO_{2,5}. В результате расчета, пример которого приведен в приложении А, получены следующие значения активностей компонентов шлаковых расплавов при различной основности (см. таблицу 2.4, рисунок7)

Таблица 2.4 - Активности компонентов оксидного расплава системы CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-P₂O₅, вычисленные по методике [63] при различной основности

№	Оксид	Основность								
		1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4
1	SiO ₂	0,0620	0,0892	0,1350	0,1986	0,2928	0,4264	0,5782	0,7749	0,9626
2	AlO _{1,5}	0,0381	0,0369	0,0352	0,0333	0,0310	0,0285	0,0263	0,0242	0,0229
3	CaO	0,1061	0,0826	0,0604	0,0437	0,0304	0,0204	0,0140	0,0090	0,0060
4	MgO	0,0042	0,0030	0,0019	0,0012	0,0008	0,0004	0,0003	0,0002	0,0001
7	PO _{2,5}	1,1E-04	1,2E-04	1,3E-04	1,5E-04	1,7E-04	2,0E-04	2,3E-04	2,9E-04	3,8E-04

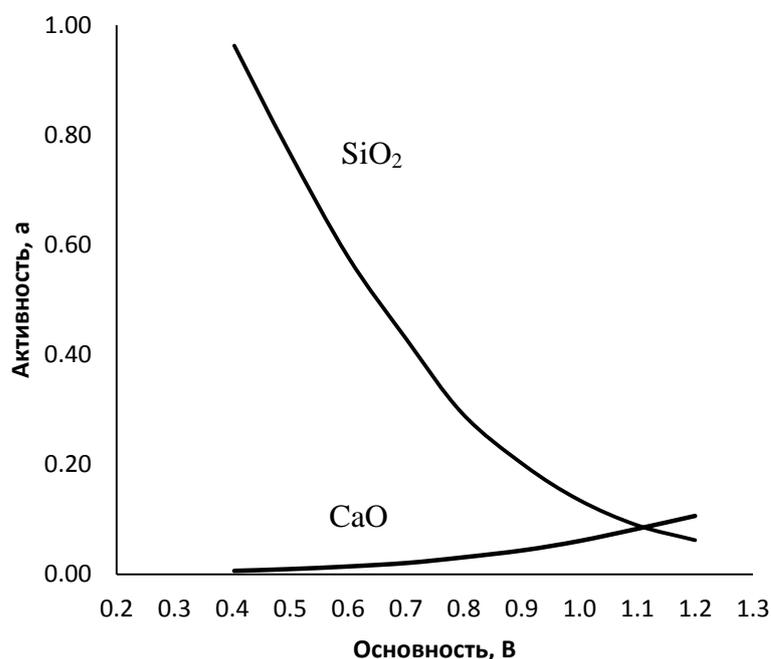


Рисунок 7 - Зависимость активностей SiO₂ и CaO от основности B в системе CaO-SiO₂-MgO-AlO_{1,5}-PO_{2,5}, вычисленные по методике [63]

Таким образом, по результатам расчета, выполненного по методике [63] (для исходного состава шлака, указанного в таблице 2.3), можно сделать вывод, что при основности оксидного расплава около 1,1 активности оксидов кремния и кальция становятся примерно равными, с дальнейшим понижением основности активность оксида кремния становится больше, чем активность оксида кальция.

Расчет активностей компонентов оксидного раствора по методике [67]. В соответствии с методикой, изложенной в работе [67], активность компонентов расплава с содержанием оксида кремния $SiO_2 \geq 1/3$ определяется выражением:

$$a_{SiO_2} = x_1 \exp \left\{ \frac{1}{RT} \left(\sum_{i=2}^k x_i Q_{1i} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij} + 4 \left(4x_1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \sum_{i=2}^k x_i q_i - 2 \left(4x_1 - \frac{1}{\varepsilon} \right)^2 \sum_{i=2}^k x_i q_i \right) \right\}, \quad (2.9)$$

$$a_{Me_{\frac{v_s^+}{v_s^-}} Q_{v_s^-}} = x_i^{v_s^+} \exp \left\{ \frac{1}{RT} \left(\sum_{i=1}^{s-1} x_i Q_{is} + \sum_{i=s+1}^k x_i Q_{si} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij} - 2 \frac{v_s^-}{v_s^+} \left(4x_1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \sum_{i=2}^k x_i q_i - 2 \left(4x_1 - \frac{1}{\varepsilon} \right)^2 \sum_{i=2}^k x_i q_i + \left(4x_1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) q_s \right) \right\}, \quad (2.10)$$

где s – номер компонента расплава (оксиду кремния соответствует номер 1);

k – общее количество компонентов;

x – ионная доля катиона в растворе;

q – полимеризационные энергетические параметры, Дж/моль;

Q_{is} – энергии смешения, Дж/моль.

Выражения для определения активностей каждого из компонентов можно записать в виде следующих выражений.

$$a_1 = x_1 \exp \left\{ \frac{1}{RT} \left(x_2 Q_{12} + x_3 Q_{13} + x_4 Q_{14} + x_5 Q_{15} + x_6 Q_{16} + x_7 Q_{17} - (x_1(x_2 Q_{12} + x_3 Q_{13} + x_4 Q_{14} + x_5 Q_{15} + x_6 Q_{16} + x_7 Q_{17}) + x_2(x_3 Q_{23} + x_4 Q_{24} + x_5 Q_{25} + x_6 Q_{26} + x_7 Q_{27}) + x_3(x_4 Q_{34} + x_5 Q_{35} + x_6 Q_{36} + x_7 Q_{37}) + x_4(x_5 Q_{45} + x_6 Q_{46} + x_7 Q_{47}) + x_5(x_6 Q_{56} + x_7 Q_{57}) + x_6 x_7 Q_{67}) + 4 \left(4x_1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) (x_2 q_2 + x_3 q_3 + x_4 q_4 + x_5 q_5 + x_6 q_6 + x_7 q_7) - 2 \left(4x_1 - \frac{1}{\varepsilon} \right)^2 (x_2 q_2 + x_3 q_3 + x_4 q_4 + x_5 q_5 + x_6 q_6 + x_7 q_7) \right) \right\}, \quad (2.11)$$

$$a_2 = x_2^2 \exp \left\{ \frac{1}{RT} \left(x_1 Q_{12} + x_3 Q_{23} + x_4 Q_{24} + x_5 Q_{25} + x_6 Q_{26} + x_7 Q_{27} - (x_1(x_2 Q_{12} + x_3 Q_{13} + x_4 Q_{14} + x_5 Q_{15} + x_6 Q_{16} + x_7 Q_{17}) + x_2(x_3 Q_{23} + x_4 Q_{24} + x_5 Q_{25} + x_6 Q_{26} + x_7 Q_{27}) + x_3(x_4 Q_{34} + x_5 Q_{35} + x_6 Q_{36} + x_7 Q_{37}) + x_4(x_5 Q_{45} + x_6 Q_{46} + x_7 Q_{47}) + x_5(x_6 Q_{56} + x_7 Q_{57}) + x_6 x_7 Q_{67}) - 2 \frac{3}{2} \left(4x_1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) (x_2 q_2 + x_3 q_3 + x_4 q_4 + x_5 q_5 + x_6 q_6 + x_7 q_7) - 2 \left(4x_1 - \frac{1}{\varepsilon} \right)^2 (x_2 q_2 + x_3 q_3 + x_4 q_4 + x_5 q_5 + x_6 q_6 + x_7 q_7) + \left(4x_1 - \frac{1}{\varepsilon} \right)^2 q_2 \right) \right\} \quad (2.12)$$

Аналогично рассчитываются активности для остальных компонентов.

Для расчета был принят состав шлакового расплава, указанный в таблице 2.3. Для определения активностей и коэффициентов активностей компонентов шлакового расплава по формулам 2.11, 2.12 рассчитывали число молей компонентов (на 100 г шлака), мольные доли катионов и аниона (анион общий для всех компонентов – ион кислорода). При этом оксиды алюминия и фосфора записывали как $AlO_{1,5}$ и $PO_{2,5}$. Результаты расчетов активностей компонентов по всем вариантам основностей представлены в таблице 2.5 и на рисунке 8.

Таблица 2.5 Активности компонентов оксидного расплава системы CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-P₂O₅, вычисленные по методике [67] при различной основности

№	Оксид	Основность								
		1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4
1	SiO ₂	0,0120	0,0191	0,0329	0,0553	0,0948	0,1637	0,2618	0,4281	0,6521
2	AlO _{1,5}	0,0084	0,0080	0,0074	0,0068	0,0062	0,0055	0,0048	0,0042	0,0036
3	CaO	0,0592	0,0438	0,0299	0,0200	0,0126	0,0075	0,0044	0,0024	0,0012
4	MgO	0,0067	0,0046	0,0028	0,0018	0,0010	0,0006	0,0003	0,0002	0,0001
7	PO _{2,5}	4,4E-05	4,1E-05	3,7E-05	3,4E-05	3,0E-05	2,7E-05	2,5E-05	2,3E-05	2,2E-05

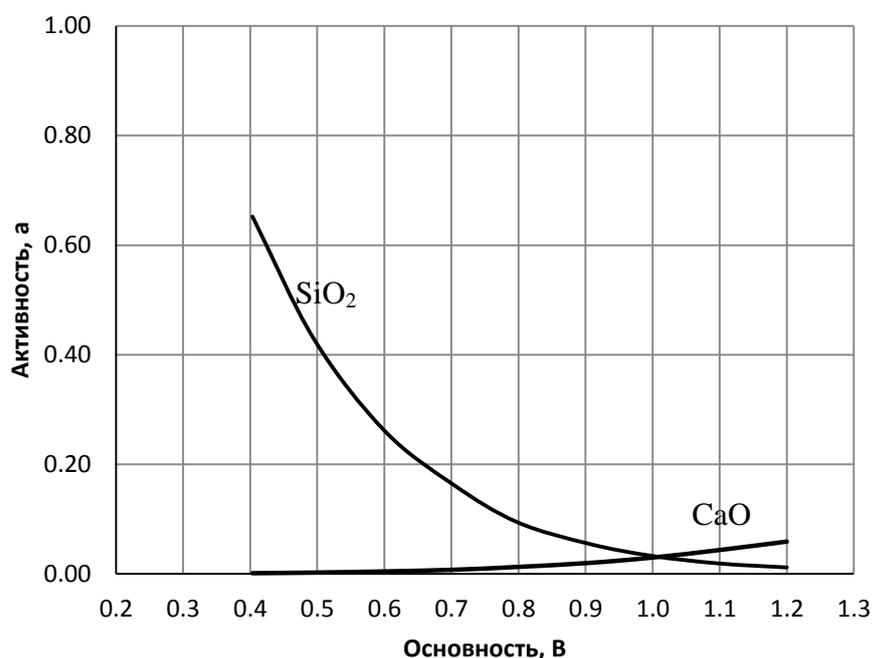


Рисунок 8 - Зависимость активностей оксидов кремния и кальция от основности В в системе CaO-SiO₂-MgO-AlO_{1,5}-PO_{2,5}, вычисленные по методике [67]

Из графика видно, что активность оксида кремния при относительно высокой основности (больше 1) меньше активности оксида кальция; при основности ≈ 1 активности оксидов кремния и кальция становятся примерно равными, и с дальнейшим понижением основности активность оксида кремния становится больше активности оксида кальция. Таким образом, можно сделать вывод, что при значениях основности, при которых активность SiO₂ больше активности CaO, оксид кремния «вытесняет» оксид фосфора из соединения с кальцием, и создаются условия для выделения фосфора в газ, так как энергия смешения P₂O₅ и SiO₂ составляет очень маленькую величину (по результатам оценки из диаграмм состояния 2 кДж/моль), и в системе не образуется другого прочного соединения, в котором мог бы присутствовать фосфор.

В работе [5] подробно рассматривались возможность и механизм взаимодействия фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с SiO_2 . В основном исследования, приведенные в работе, относятся к области твердофазных взаимодействий. Результаты имеющихся на тот момент данных авторы оценили как противоречивые – от полного отрицания возможности протекания реакции разложения фосфата кальция в присутствии кремнезема до почти полного замещения P_2O_5 на SiO_2 . Следует отметить, что условия экспериментов, при которых проводились эксперименты, в данной работе остаются не до конца ясными. Так, при указанных температурах (до 1550°C) система $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ может представлять собой как жидкую фазу, так и твердые вещества, что зависит от состава [68]. Однако не вызывает сомнения тот факт, что в присутствии SiO_2 восстановление $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ углеродом идет быстрее [16]. Возможность восстановления $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ углеродом или другими восстановителями (например, Al), в том числе из шлаков сталеплавильного производства была подтверждена многими исследованиями [16, 29, 34, 40]. В настоящей работе авторами было экспериментально доказано, что в условиях жидкофазных взаимодействий переход фосфора из оксидного расплава в газ может осуществляться и в отсутствие восстановителя в системе, и в таком случае этот процесс определяется отношением CaO/SiO_2 в расплаве.

Если фосфор в газовую фазу переходит не по реакции восстановления фосфата кальция углеродом, то можно оценить возможность его перехода в газ, например, по следующему механизму:



Для составов расплавов, участвующих в эксперименте, активность оксида фосфора примерно одинакова и составляет $a_{\text{P}_2\text{O}_5} = 2 \cdot 10^{-4}$ (рассчитана по методике, изложенной в работе [63]). По данным [2] энтальпия испарения ($\Delta H_{\text{кип}}$) пентаоксида фосфора составляет 18,7 ккал/моль, или 78540 Дж/моль, температура кипения 605°C (878 К). Тогда энтропия испарения равна $\Delta S_{\text{кип}} = \frac{\Delta H_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} = 89,45$ Дж/моль. Для температуры $T = 1773$ К энергия Гиббса испарения равна $\Delta G_T^0 = \Delta H_{\text{исп}} - T\Delta S_{\text{исп}} = -80060,7$ Дж/моль. Поскольку $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$, то при 1773 К константа равновесия реакции (2.13) $K_p = \frac{p_{\text{P}_2\text{O}_{5(\text{газ})}}}{a_{\text{P}_2\text{O}_5}} = 2,29 \cdot 10^2$.

Подставив найденное значение константы равновесия и активности P_2O_5 в выражение для константы равновесия реакции (2.13), получили, что при $T = 1773$ К парциальное давление оксида фосфора в газовой фазе над шлаковым расплавом $p_{\text{P}_2\text{O}_{5(\text{газ})}}$ составляет $4,58 \cdot 10^{-2}$ атм. Поскольку в газовой фазе над тиглем газообразный оксид фосфора $\text{P}_2\text{O}_{5(\text{газ})}$ отсутствует (то есть его начальное парциальное давление в воздухе $p_{\text{P}_2\text{O}_{5(\text{возд})}} = 0$), то в системе создаются условия для перехода фосфора в газовую фазу. Это можно подтвердить следующими соображениями.

Выражение для определения химического потенциала оксида фосфора в данной системе имеет вид:

$$\mu_{P_2O_5} = \mu_{P_2O_5}^0 + RT \ln p_{P_2O_5}. \quad (2.14)$$

Для рассматриваемой системы:

$$\Delta\mu_{P_2O_5} = \mu_{P_2O_5} - \mu_{P_2O_5}^0 = RT \ln p_{P_2O_5}. \quad (2.15)$$

Для воздуха:

$$\Delta\mu_{P_2O_5}^{\text{возд.}} = RT \ln 0 \rightarrow -\infty. \quad (2.16)$$

В неравновесной термодинамике [72] «движущая сила» перехода фосфора из оксидного расплава в газовую фазу определяется уравнением:

$$\Delta\mu_{P_2O_5} - \Delta\mu_{P_2O_5}^{\text{возд.}} = RT \ln p_{P_2O_5} + \infty \rightarrow +\infty. \quad (2.17)$$

После того, как в газовой фазе появляется некоторое количество паров $P_2O_{5(\text{газ})}$, величина $p_{P_2O_{5(\text{газ})}}$ становится отличной от 0, но горячие газы над тиглем поднимаются вверх и замещаются новой газовой фазой, не содержащей пары P_2O_5 . Таким образом, из оценки величины движущей силы перехода фосфора из шлакового расплава в газовую фазу следует, что в рассматриваемой системе создаются благоприятные условия для осуществления этого перехода.

2.3 Расчет активностей компонентов шлакового расплава системы FeO-CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅

Аналогично расчетам, выполненным в разделе 2.2 для системы CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-P₂O₅ по методикам, предложенным в работах [67] и [63] были определены величины активностей компонентов для оксидного расплава, содержащего FeO. Содержание FeO было принято равным 20 % масс., остальных компонентов, % (масс.) : 2,29 P, 5,00 Al₂O₃, 5,7 MgO, остальное – CaO и SiO₂ в различных соотношениях в зависимости от требуемой основности (B=0,4-1,2).

Результаты расчета активностей компонентов представлены в приложении А. Сравнение активностей CaO и SiO₂ в зависимости от основности представлено на рисунке 9.

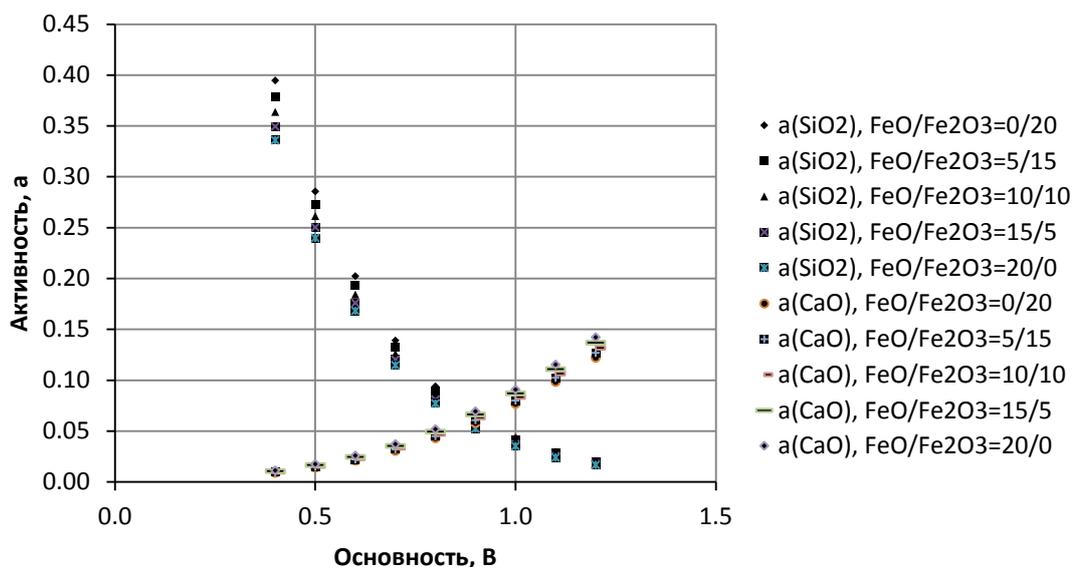


Рисунок 9 - Сравнение активностей CaO и SiO_2 , вычисленных по методике [63] в зависимости от основности и соотношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Как видно из графика (см. рисунок 8), активность оксида кальция CaO практически не меняется в зависимости от соотношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, активность SiO_2 возрастает с увеличением содержания FeO , что особенно заметно при низких значениях основности ($B=0,4-0,8$). Активность FeO больше, чем активность Fe_2O_3 , и FeO сильнее влияет на активность SiO_2 , снижая ее, в то время как на активность CaO форма нахождения железа в расплаве практически не влияет. Кроме того, точке, в которой активности SiO_2 и CaO становятся равны, соответствует значение основности равно примерно 0,9, что меньше, чем для системы, не содержащей оксиды железа (см. рисунок 8).

Результаты расчетов по методике [67] (при тех же содержаниях исходных компонентов, которые использовали при расчете по методике [63]) представлены в приложении А и на графике (см. рисунок 10).

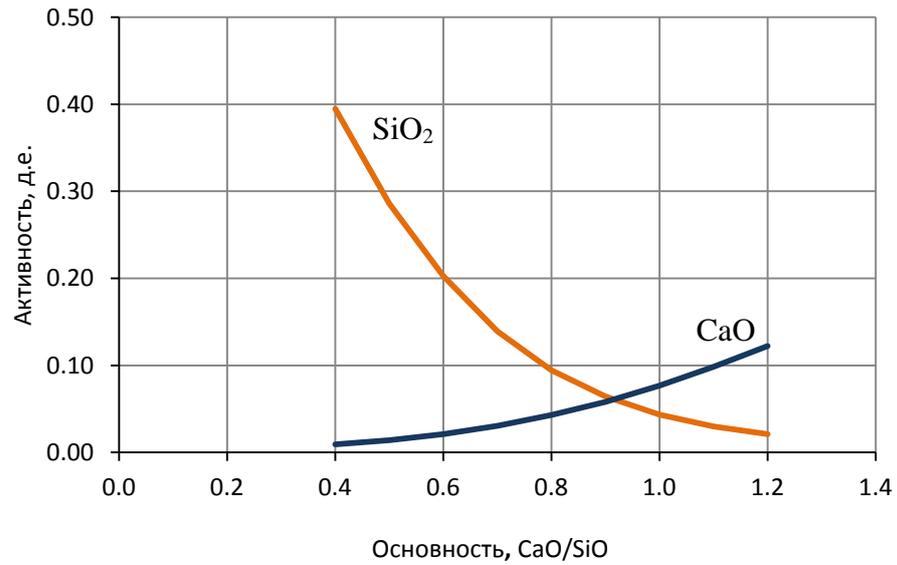


Рисунок 10 - Сравнение активностей CaO и SiO₂, вычисленных по методике [67] в зависимости от основности и соотношения FeO/Fe₂O₃ при T=1773 К

Расчет по методике [67] показал (см. рисунок 10), что активности SiO₂ и CaO становятся равными при основности $B \approx 0,9$, что также меньше, чем для системы, не содержащей оксиды железа.

Выводы по главе

Проведены термодинамические расчеты для шлаковых систем $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ и $\text{FeO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ с применением теории регулярных ионных растворов для кислых шлаков. По диаграмме состояния $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ оценена энергия смешения SiO_2 и P_2O_5 - ее значение составило 2 кДж/моль. По результатам расчетов были сделаны следующие выводы.

1. Энергия смешения CaO и P_2O_5 велика и составляет -201 кДж/моль, и фосфат кальция представляет собой самое прочное соединение фосфора в оксидном расплаве. Однако, как показывают термодинамические расчеты с применением теории регулярных ионных растворов для кислых шлаков, при увеличении концентрации SiO_2 в расплаве (снижении основности $B=\text{CaO/SiO}_2$), активность кальция уменьшается, и при основности около 1 (в системе $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$) становится меньше активности SiO_2 . Таким образом, SiO_2 «вытесняет» оксид фосфора из соединения с CaO . Расчет для системы $\text{FeO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ показал, что наличие в расплаве оксидов железа основность, при которой активность SiO_2 становится больше активности CaO , составляет меньшую величину, и равна $\approx 0,9$.

2. При температуре 1500 °С фосфор, не будучи связанным в соединения, находится в газообразном виде, так как его температура кипения составляет 605 °С. Поскольку энергия смешения SiO_2 и P_2O_5 является малой величиной (2 кДж/моль), то эти оксиды не образуют прочных соединений, и фосфор стремится перейти из расплава в газовую фазу.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ФОСФОРА И СЕРЫ В ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВАХ $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ И $\text{FeO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

3.1 Исследование поведения фосфора в шлаковых расплавах системы $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

Для моделирования поведения оксидного расплава в условиях барботажного процесса, а также для изучения распределения фосфора в оксидном расплаве в отсутствие оксидов железа, в лаборатории кафедры Экстракции и рециклинга черных металлов (НИТУ «МИСиС») были проведены эксперименты с использованием доменного шлака предприятия ОАО «Тулачермет». Шлаки с низким содержанием FeO гораздо менее агрессивны по отношению к огнеупорным материалам и тиглям, поэтому проведение экспериментов на них менее проблематично, и есть возможность выдерживать материалы в тигле долгое время, не опасаясь его протечки и, как следствие, выхода из строя лабораторной печи.

3.1.1 Методика проведения экспериментов

Эксперименты проводились с целью исследовать поведение фосфора в оксидном расплаве, содержащем оксиды CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃. Поскольку состав шлаков жидкофазных процессов типа Ромелт, Нисмелт и т.д. аналогичен составу доменного шлака, то в качестве исходного компонента шихты использовали доменный шлак предприятия ОАО «Тулачермет» и фосфорный ангидрид P₂O₅.

Исходный доменный шлак имел состав, указанный в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Химический состав шлака ОАО «Тулачермет»

Компонент	Содержание, % масс.
CaO	43,82
SiO ₂	36,65
MgO	6,49
FeO	0,49
Al ₂ O ₃	5,78
K ₂ O	0,77
Na ₂ O	1,13
S	0,57
C	0,35

Основной примесью в товарной пятиокиси фосфора является H_2O в виде конденсированных фосфорных кислот, образующихся за счет влаги, поглощенной при хранении. Фосфорный ангидрид является очень гигроскопичным материалом, и используется в промышленности как поглотитель влаги, поэтому шихту для эксперимента готовили непосредственно перед его проведением, а реактив (оксид фосфора) хранился в герметично закрытой стеклянной таре. Также примесями в товарной пятиокиси фосфора могут быть низшие оксиды фосфора, например P_2O_3 , но их содержание невелико (менее 0,01%) [2, стр. 216].

Прежде всего, необходимо было определить, возможен ли переход фосфора в газ в процессе нагрева материалов до образования расплава. Для этого провели эксперимент (№1, см. таблицу 3.4) без добавления оксида кремния, то есть на исходной основности шлака, и без продувки. Шлак высушивали в сушильном шкафу при температуре $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа. Затем добавляли фосфорный ангидрид до достижения массового содержания фосфора в смеси 1 % (в пересчете на фосфор). Полученную смесь перемешивали и засыпали в алундовый тигель. Тигель с приготовленной смесью ставили в печь сопротивления с графитовым нагревателем и нагревали вместе с печью до температуры $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение примерно 5 часов. После полного расплавления материалов тигель с расплавом выдерживали при данной температуре в течение 30 минут. Затем тигель вынимали из печи, расплав выливали в стальную изложницу. После остывания пробу измельчали, истирали в агатовой ступке и проводили химический анализ (спектральный атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

По результатам химического анализа содержание фосфора в пробе составило 1,0 % (ошибка $\pm 5\%$ отн.). Таким образом, был сделан вывод, что испарение фосфора при нагревании материалов не происходит, и он целиком переходит в расплав.

Последующие эксперименты были проведены по той же методике, но дополнительно в смесь доменного шлака и фосфорного ангидрида вводили оксид кремния SiO_2 для достижения требуемой основности. Оксид кремния (IV) согласно [73] соответствует физико-химическим показателям, указанным в таблице 3.2. В экспериментах использовали чистый оксид кремния (ч.).

После полного расплавления материала в тигле начинали продувку через фурмы, изготовленные из алундовых трубок и погружаемых в расплав (эксперименты №1-4 проводили без продувки). Расплавленный шлак продували азотом, аргоном, монооксидом и диоксидом углерода, смесями газов. По ходу продувки отбирали пробы стальным пробоотборником. Эксперименты проводили по следующим вариантам:

- 1) без продувки, с различной основностью;
- 2) с продувкой инертным газом (азотом или аргоном), с различной основностью;

3) с продувкой газовой смесью с различным содержанием CO.

В соответствии с [74] газообразный азот (технический, 1-й сорт) должен соответствовать следующим физико-химическим показателям: объемная доля азота, %, не менее – 99,6; объемная доля кислорода, %, не более – 0,4; объемная доля водяного пара, %, не более - 0,009; объемная доля водорода и углеродсодержащих соединений не нормируется.

Таблица 3.2 - Физико-химические показатели оксида кремния (IV)

Наименование показателя	Норма	
	Чистый для анализа (ч.д.а.)	Чистый (ч.)
Массовая доля оксида кремния (IV) (SiO ₂), %, не менее	98	96
Массовая доля нелетучих с фтористо-водородной кислотой веществ, %, не более	0,2	0,5
Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	1,5	3,0
Массовая доля нитратов (NO ₃), %, не более	0,002	0,005
Массовая доля сульфатов (SO ₄), %, не более	0,015	Не нормируется
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,001	0,005
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,002	0,005
Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,003	0,007

В соответствии с [75] аргон газообразный (первый сорт) должен соответствовать следующим физико-химическим показателям: объемная доля аргона, %, не менее – 99,987; объемная доля кислорода, %, не более – 0,002; объемная доля азота, %, не более – 0,01; объемная доля водяных паров, %, не более – 0,001; объемная доля углеродсодержащих соединений в пересчете на CO, об. %, не более – 0,001. Двуокись углерода (CO₂) содержит CO₂ в количестве, %, не менее: 99,8 (высший сорт), 99,5 (первый сорт), 98,8 (второй сорт); массовая концентрация водяных паров, г/м³, не более: 0,037 (высший сорт), 0,184 (первый сорт) [76]. Окись углерода (CO) содержит: оксид углерода, % об., не менее – 98; примеси, % об., не более – 2,0; в том числе азота, % об., не более – 2,0; кислорода, % об., не более – 0,05; водорода, % об., не более – 0,3; объемная доля влаги, % об., не более – 0,05. По окончании продувки тигель вынимали из печи через отверстие в своде и выливали оставшийся расплав в стальную изложницу. Образцы расплава, полученные в ходе экспериментов, представлены в приложении Б.

Химический состав исходной шихты для проведения экспериментов представлен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Химический состав исходной шихты для проведения экспериментов по удалению фосфора из оксидных расплавов без дополнительного введения оксида железа

Компонент	Содержание, % масс.		
	B=0,7	B=0,5	B=0,3
FeO	0,3	0,2	0,2
CaO	26,3	21,5	15,1
MgO	3,9	3,2	2,2
SiO ₂	39,7	46,6	55,9
Al ₂ O ₃	3,5	2,8	2,2
P ₂ O ₅	2,3	2,3	2,3
S	0,9	0,7	0,5

Для определения содержания Ca, Mg, Al, K, Na, Fe, Ti, Mn, Zn и P в доменном шлаке использовали спектральный атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

АЭС-ИСП является высокочувствительным, многоэлементным, экспрессным методом анализа, позволяющим получать воспроизводимые и точные результаты, что обусловлено использованием безэлектродного высокочастотного индукционного разряда в аргоне в качестве источника возбуждения спектра. Разряд ИСП обладает хорошей временной и пространственной стабильностью, высокой температурой, обеспечивающей эффективную атомизацию и возбуждение поступающего в него анализируемого раствора. Проведение анализа проб из их растворов позволяет, используя растворы государственных стандартных образцов, значительно упростить градуировку спектрометра.

Измерения проводили на спектрометре iCAP 6300 Radial View фирмы Thermo Fisher Scientific Inc. (США). Преимущество данного прибора заключается в использовании современной оптической системы (решетки Эшелле) и полупроводникового твердотельного детектора (CID86), что позволяет одновременно получать и детектировать все спектральные линии определяемых элементов.

Основные технические характеристики прибора:

-спектральный диапазон: 166 – 847 нм;

-разрешение 7 пм на длине волны 200 нм;

-твердотельный генератор с частотой 27,12 МГц и мощностью 750 – 1600 Вт.

Пробу сплава массой 0,1 г помещали в стеклоуглеродный стакан, добавляли 10 см³ «царской водки» (смесь HCl и HNO₃ (3:1)) и 3 см³ концентрированной HClO₄. Стакан нагревали на плитке под часовым стеклом и упаривали раствор до 2-3 см³. Затем добавляли 5 см³ HNO₃ и 25 см³ H₂O и нагревали для растворения солей. Полученный раствор с осадком (SiO₂)

переводили водой в мерную колбу объемом 100 см³ и, предварительно отфильтровав полученный раствор, разбавляли его в 10 раз водой для дальнейшего измерения на спектрометре. При измерении использовали следующие спектральные аналитические линии: Са -315,8 нм, Mg – 280,2 нм, Al -394,4 нм, К -766,4 нм, Na -589,5 нм, Fe - 238,2 нм, Ti – 334,9 нм, Mn – 257,6 нм, Zn – 202,5 нм и P - 213,6 нм. Измерения на спектрометре проводили не ранее чем через 20 минут после включения плазмы. Погрешность результатов анализа составляет 5-10 % относительных.

Для определения содержания С и S в шлаках использовали инфракрасно-абсорбционный метод. Измерения проводили на автоматическом анализаторе серы и углерода фирмы Leco CS-230 ИИ (США). Сущность метода заключается в сжигании пробы в токе кислорода в присутствии специальных плавней и измерении количества образовавшихся газов (СО₂ и SO₂) по степени поглощения инфракрасного излучения. Погрешность результатов анализа - 10 % относительных. Содержание кремния в шлаковом образце определяли на приборе S8 Tiger (волнодисперсный спектрометр).

3.1.2 Результаты экспериментов и их обсуждение

По каждому из вариантов были получены следующие результаты (см. таблицу 3.4). Основность определяли по двум оксидам: $V = CaO/SiO_2$).

Таблица 3.4 - Результаты экспериментов

Номер эксперимента	Основность	Продувка	Содержание фосфора, % масс.		Степень удаления фосфора, %*	Время выдержки, мин
			Исходное	Конечное		
1	1,20	Без продувки	1,0	1,0	0	30
2	0,62	Без продувки	0,76	0,67	11,6	30
3	0,43	Без продувки	0,63	0,08	87,1	30
4	0,26	Без продувки	0,45	0,02	94,7	30
5	1,20	Аргон	1,0	1,0	0	15
6	0,66	Аргон	1,0	0,98	2	15
7	0,66	Азот	1,0	0,88	12	15
8	0,46	Азот	1,0	0,12	92	15
9	0,66	10 % CO + 90 % Ar	1,0	0,94	6	15
10	0,46	50 % CO + 50 % Ar	1	0,12	88	15

Эксперименты №1-4 проводились без продувки. Тигли с расплавом выдерживали в печи при температуре 1500 °С в течение 30 минут после расплавления. В экспериментах №5-10 по

ходу продувки отбирали пробы каждые 3 минуты, общая длительность продувки – 15 минут. Как показали результаты химического анализа отобранных проб, длительность продувки никак не оказывает заметного влияния на скорость удаления фосфора, так как пробы, отобранные в разные периоды продувки, не отличались по содержанию фосфора более чем на величину, равную относительной ошибке химического анализа ($\pm 5\%$ отн.). Наибольшая степень удаления фосфора в газовую фазу была достигнута при основности расплава равной 0,29 в отсутствие продувки. Можно заметить, что значительное увеличение степени удаления фосфора наблюдается при снижении основности расплава до значений 0,7 и менее. Изменение характера продувки (содержания СО) не оказывает заметного влияния на степень удаления. Однако из таблицы 3.4 видно, что при одинаковых значениях основности шлакового расплава степень удаления фосфора в газ при продувке азотом больше, чем при продувке аргоном или газовой смесью с добавлением СО. Несмотря на то, что этот факт пока не находит объяснения, очевидна следующая общая тенденция: при снижении основности степень удаления фосфора в газ увеличивается, причем влияние основности является определяющим по сравнению с другими факторами – характер дутья, длительность продувки.

3.2 Исследование поведения фосфора в шлаковых расплавах системы FeO-CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅

Для изучения поведения фосфора в шлаковых расплавах, содержащих оксиды железа, были проведены серии экспериментов на доменном шлаке предприятия ОАО «Тулачермет» с добавлением оксидов кремния, фосфора и железа (III).

3.2.1 Методика проведения экспериментов

Эксперименты по изучению поведения фосфора в условиях барботажного процесса в присутствии в шлаковом расплаве оксидов железа были проведены в лаборатории кафедры Экстракции и рециклинга черных металлов (НИТУ «МИСиС») в печи сопротивления с графитовым нагревателем. Так же, как и в сериях экспериментов на доменном шлаке без добавления оксида железа (III), шлак предприятия ОАО «Тулачермет» предварительно высушивали в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 1 часа и остужали. Затем для достижения требуемой основности к заданному количеству шлака добавляли оксид кремния (чистый). В смесь добавляли фосфорный ангидрид до достижения массового содержания фосфора в смеси 1 % (в пересчете на фосфор) и оксид железа (III) чистый для анализа (ч.д.а.) [77] в количестве 20 % масс. от всей полученной массы смеси.

Полученную смесь засыпали в тигель, помещали в печь и нагревали вместе с печью до требуемой температуры (1400-1600 °С). После достижения указанной температуры и полного расплавления материала (контролировали визуально) начинали продувку Ar или смесью CO и CO₂ [76] через тонкие алундовые фурмы, погруженные в расплав.

По ходу продувки отбирали пробы стальным пробоотборником через требуемые интервалы времени, после чего пробы закаливали в воде и отбивали. По окончании продувки тигель вынимали из печи через отверстие в своде и выливали оставшийся расплав в стальную изложницу.

Пробы измельчали в стальной ступке, истирали в агатовой ступке до крупности примерно 0,5 мм и отдавали на анализ.

Также был проведен эксперимент, в котором за основной железосодержащий компонент шихты вместо железного концентрата был взят красный шлам предприятия Уральский алюминиевый завод. По результатам химического анализа в исходном красном шламе содержание FeO=33,7 %, данный материал является агрессивным по отношению к материалу тигля (алунд). Поэтому в шихту для эксперимента также дополнительно вводили доменный шлак ОАО «Тулачермет». Результаты предыдущих экспериментов показали, что к моменту достижения расплавом температуры 1450-1550 °С сера уже достигает своих минимальных концентраций и далее по ходу эксперимента уже не удаляется. Поэтому тигель со смесью доменного шлака и P₂O₅ помещали в тигель и отбирали пробы еще в процессе нагрева материалов в тигле при достижении ими полурасплавленного состояния. Затем в смесь вводили красный шлам и SiO₂ для снижения основности смеси до 0,7 и наиболее полного удаления фосфора в газовую фазу. После продувки смесью CO+CO₂ в расплав вводили восстановитель (графитовый порошок) в количестве, достаточном для восстановления оксидов железа из расплава и получения чугуна, а также CaO для более полного удаления фосфора и серы из получившегося металла. В остальном методика подготовки и проведения этого эксперимента в основном не отличалась от описанной выше.

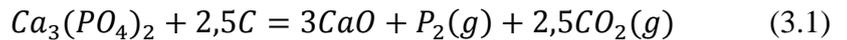
3.2.2 Результаты экспериментов и их обсуждение

По результатам экспериментов по изучению поведения фосфора в шлаковых расплавах, не содержащих оксид железа, было установлено, что процесс удаления фосфора в газовую фазу получает заметное развитие только при снижении основности до уровня 0,7 и ниже. Поэтому дальнейшие эксперименты по моделированию поведения фосфора в шлаковых расплавах в присутствии оксида железа проводили при относительно низких значениях основности (до 0,7). В экспериментах без добавления в шихту оксида железа (III) изменение содержания фосфора

после первых 5 минут продувки не наблюдалось, поэтому был сделан вывод, что осуществлять продувку длительностью более 5-10 минут в дальнейших экспериментах не имеет смысла.

Однако первые эксперименты показали, что распределение фосфора между шлаковым расплавом и газовой фазой в оксидных расплавах, содержащих железо и без него, сильно отличается. Даже при низких основностях степень удаления фосфора в газовую фазу была в несколько раз меньше, чем в экспериментах, в которых шлак не содержал оксида железа (III). Если в экспериментах без добавления оксида железа (III) было показано, что характер продувки, и даже ее наличие или отсутствие, не является определяющим фактором для перехода фосфора в газовую фазу, и на этот процесс влияет исключительно основность расплава, то результаты экспериментов с добавлением оксида железа (III) в шихту показали, что даже при основности 0,5 в отсутствие продувки степень дефосфорации (отношение изменения содержания фосфора в расплаве к исходному содержанию фосфора в шихте – $((P_2O_5)_{нач.} - (P_2O_5)_{кон.}) / (P_2O_5)_{нач.}$) составила всего лишь 5,6 %.

При добавлении в шихту восстановителя (графит) в количестве достаточном для полного восстановления оксида фосфора с переводом его в газовую фазу по реакции:



в расплаве образовался металл, содержащий фосфор в количестве 4,46 % масс (эксперимент №3, см. таблицу 3.5). Металлическую часть отделяли от шлаковой магнитом после растирания в ступке и получения порошка. В шлаковой части содержание фосфора составило 0,93 % (таблица 3.5).

При основности 0,7 и продувке аргоном удаление фосфора составило еще меньшую величину – 0,8 %.

Были сделаны следующие предположения:

4) На распределение фосфора между шлаковым расплавом и газовой фазой в присутствии в расплаве оксидов железа значительное влияние оказывает окислительно-восстановительный потенциал системы. Это означает, что на механизм перехода фосфора из шлакового расплава в газовую фазу может влиять соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} в системе, а также парциальное давление кислорода, определяемое из соотношения CO/CO_2 в газовой фазе;

5) Фактором, препятствующим удалению фосфора в газовую фазу, могут быть кинетические причины, то есть следует увеличить время проведения эксперимента;

6) При одновременном восстановлении оксидов железа и фосфора в жидком шлаке образуется высокофосфористый металл.

Таблица 3.5 - Результаты экспериментов с добавлением в шихту оксида железа (III)

№	Основность	Продувка	Добавление твердого восстановителя	Содержание фосфора в исходной шихте, %	Содержание фосфора в конечном расплаве, %	Степень удаления фосфора, %
1	0,7	аргон	нет	0,625	0,62	0,8
2	0,5	без продувки	нет	0,519	0,49	5,6
3	0,5	без продувки	да	1		
шлаковая часть					0,93	7
металлическая часть					4,46	

Таким образом, было решено проверить сделанные предположения в последующих экспериментах. Были проведены опыты с продувкой смесью CO и CO₂ в различном соотношении с различной основностью расплава, при различной температуре (таблицы 3.6, 3.7).

Для выяснения влияния фактора времени пробы отбирались по ходу продувки с интервалом 5 мин. Результаты, полученные в ходе экспериментов удобнее всего представить графически (см. рисунок 12-14), более подробный химический состав расплавов, полученных в ходе экспериментов, представлен в Приложении Г. Из графиков видно, что при очень низкой основности (0,3) степень удаления фосфора меньше, чем при основностях 0,5 и 0,7. Кроме того, значения, приведенные на графиках, распределены неравномерно. Это можно объяснить большей вязкостью кислого шлакового расплава по сравнению с расплавом, имеющим более высокую основность. Перемешивание барботажным газом и взаимодействие компонентов в таком расплаве затруднены.

Таблица 3.6 – Химический состав исходной шихтовой смеси

Компонент	Содержание, % масс.		
	B=0,7	B=0,5	B=0,3
FeO	0,3	0,2	0,2
Fe ₂ O ₃	20,0	20,0	20,0
CaO	26,3	21,5	15,1
MgO	3,9	3,2	2,2
SiO ₂	39,7	46,6	55,9
Al ₂ O ₃	3,5	2,8	2,2
P ₂ O ₅	2,3	2,3	2,3
S	0,34	0,28	0,20
C	0,2	0,2	0,1

Таблица 3.7 - Условия проведения экспериментов по газовой дефосфорации оксидных расплавов FeO-CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅

№ опыта	Основность, B	Температура, К	Содержание СО в газовой смеси, %
1	0,3	1723	10
2		1773	90
3		1823	50
4	0,5	1723	50
5		1773	10
6	0,7	1823	10

Результаты микрорентгеноспектрального анализа образцов расплава представлены на рисунке 11. В целом образцы аморфные, стекловидные, отдельные фазы не выделяются (за исключением небольшого количества силикатов кальция). Основа является расплавом с элементным составом исходной шихты. Таким образом, при большом содержании SiO₂ в расплаве фосфор не ассоциирован с оксидом кальция, и можно предположить, что, так температура кипения фосфора и оксидов фосфора гораздо меньше температуры расплава (1500 °С), то он может покинуть жидкую фазу.

В результате экспериментов на стенках печи образовывался налет. Химический анализ показал, что налет содержит до 1,1 % P, остальное – соединения щелочных металлов (до 10 %) и кремния.

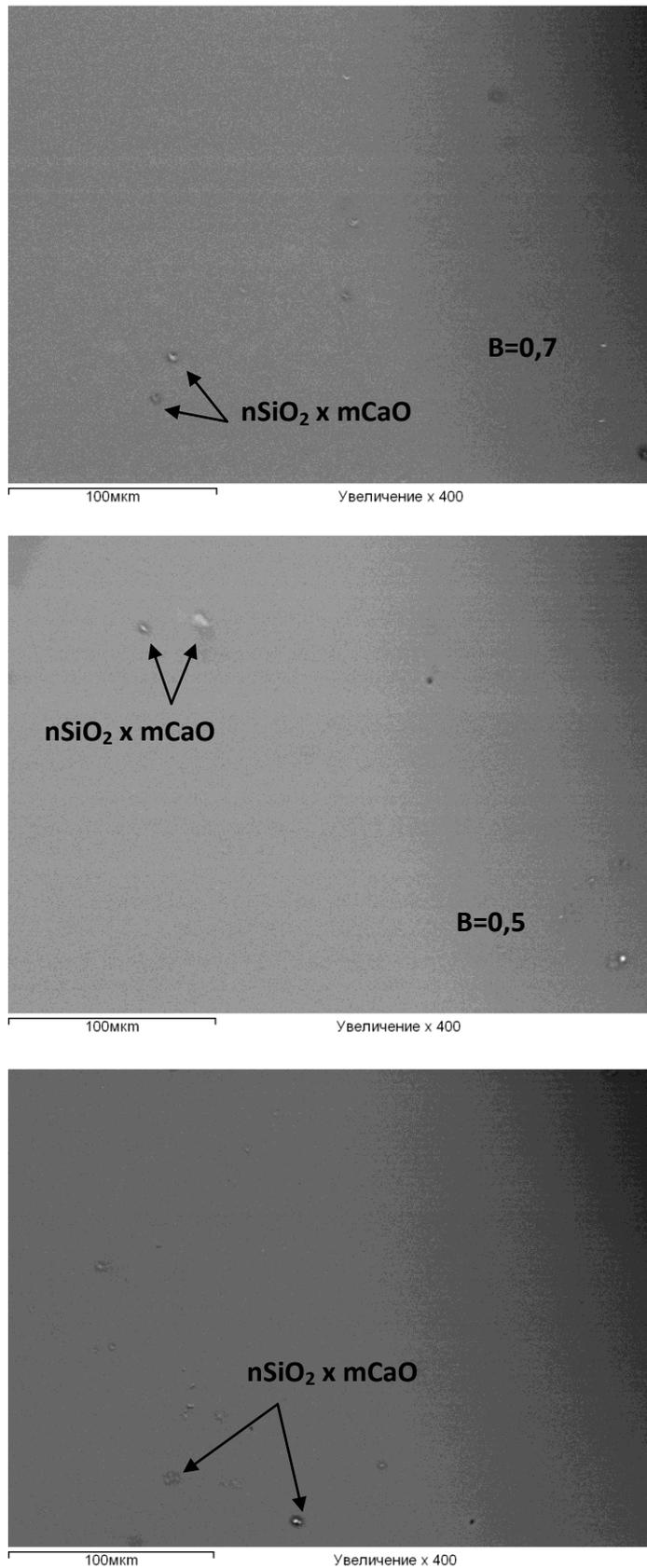
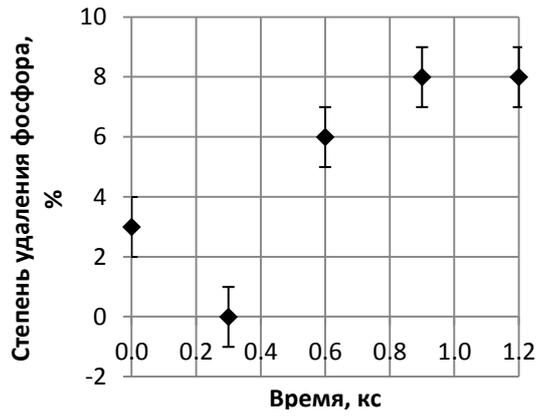
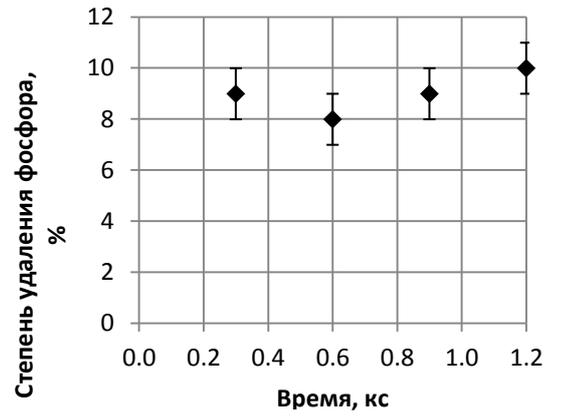


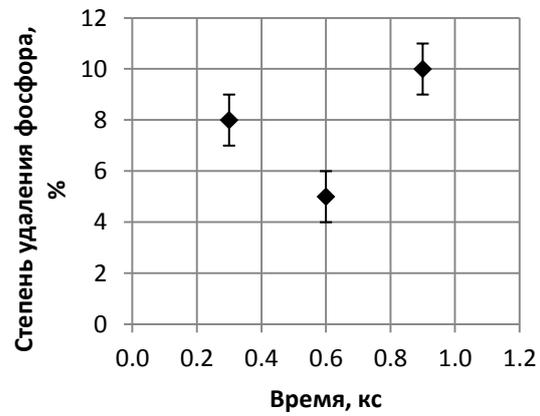
Рисунок 11 - Результаты микрорентгеноспектрального анализа образцов оксидного расплава основностью $B=0,7$, $B=0,5$, $B=0,3$



а



б



в

Рисунок 12 - Степень удаления фосфора при основности расплава $V=0,3$ при температуре, К: а – 1723, б – 1773, в – 1823.

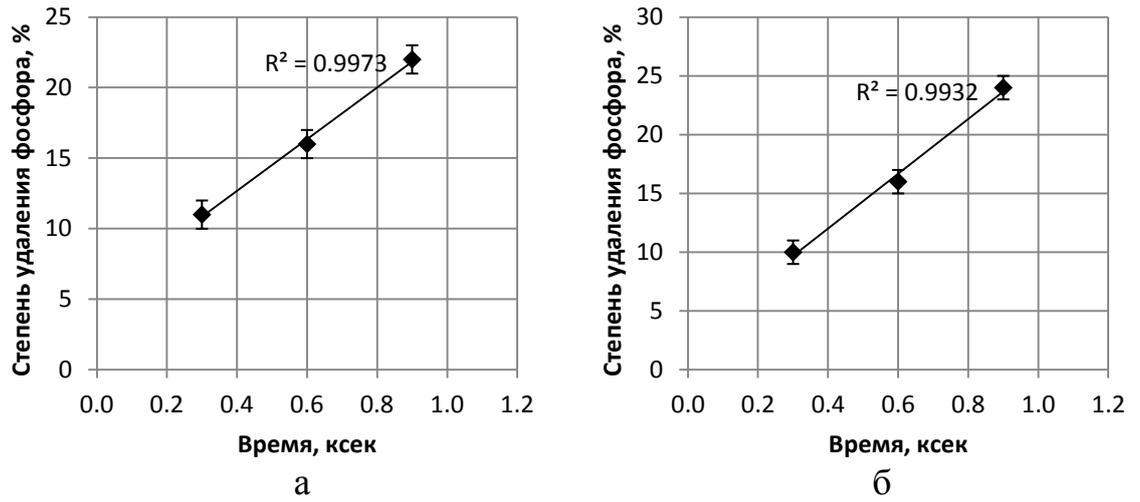


Рисунок 13 - Степень удаления фосфора при основности расплава $V=0,5$ при температуре, К: а – 1723, б – 1773

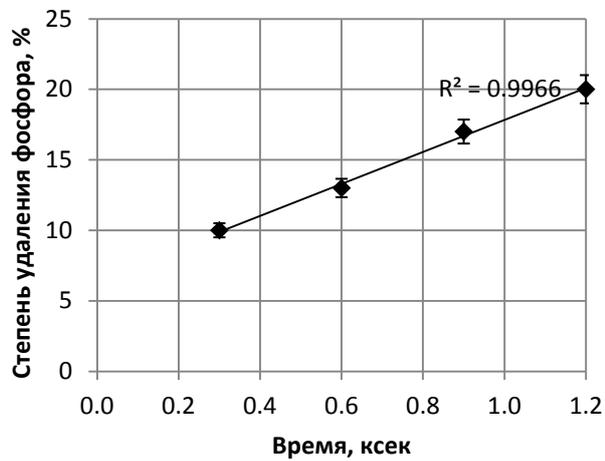


Рисунок 14 - Степень удаления фосфора при основности расплава $V=0,7$ при температуре 1823 К

3.2.3 Кинетический анализ процесса дефосфорации

Эксперименты проводили при температурах, К: 1673, 1723, 1773. Исходные составы шихты представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 - Химический состав исходной шлаковой смеси

	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
B=0,7							
Концентрация, % масс	0,29	20,00	26,31	3,90	39,68	3,47	2,29
Мольная доля, x_i	0,0029	0,0884	0,3322	0,0689	0,4677	0,0285	0,0114
B=0,5							
Концентрация, % масс	0,24	20,00	21,53	3,19	46,59	2,84	2,29
Мольная доля, x_i	0,0024	0,0881	0,2711	0,0562	0,5476	0,0233	0,0114
B=0,3							
Концентрация, % масс	0,17	20,00	15,12	2,24	55,86	1,99	2,29
Мольная доля, x_i	0,0016	0,0878	0,1896	0,0393	0,6540	0,0163	0,0113

После полного расплавления материала в тигле начинали продувку через фурмы, изготовленные из алундовых трубок и погружаемых в расплав. Расплавленный шлак продували в течение 15-20 мин смесью 50 % CO + 50 % CO₂ при общем количестве подаваемого в расплав дутья 2 л/мин, что достаточно для осуществления барботажа.

Равновесие в газовой фазе, содержащей CO и CO₂, описывается реакцией [78]:



$$\Delta G^0 = -280,687 + 0,085 \cdot T, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad (3.3)$$

$$K_p = \frac{p_{(CO_2)}^{1/2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}}. \quad (3.4)$$

При температуре 1773 К найдем $K_p = 6,78 \cdot 10^3$. Таким образом, в условиях проведенных экспериментов (при изменении содержания CO в газовой смеси от 10 до 50 %), величина p_{O_2} составила $1,8 \cdot 10^{-6}$ - $1,8 \cdot 10^{-8}$.

По ходу продувки отбирали пробы стальным пробоотборником. В результате экспериментов были получены зависимости степени удаления фосфора от основности шлака (CaO/SiO₂), температуры (см. таблицу 3.9, рисунок 15-17).

В результате экспериментов на стенках печи образовывался налет. Химический анализ показал, что налет содержит до 1,1 % P, остальное – соединения щелочных металлов (до 10 %) и кремния.

Таблица 3.9 - Условия проведения экспериментов по поведению фосфора в оксидных расплавах при различной температуре

№ опыта	Основность, В	Температура, К
1	0,3	1673
2	0,5	1723
3		1773
4		1783
5	0,7	1823

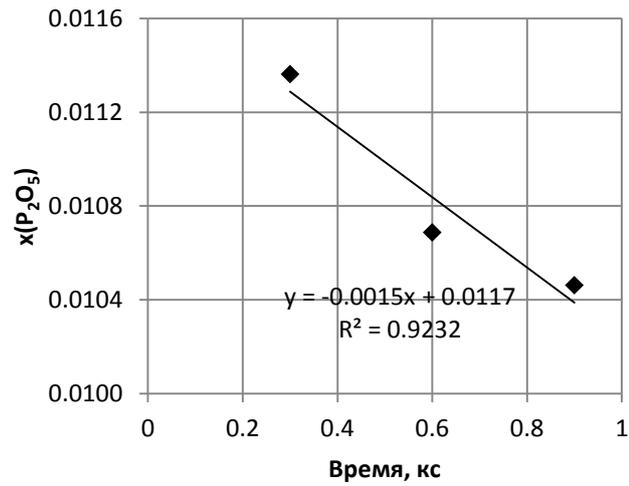


Рисунок 15 - Изменение мольной доли P_2O_5 во времени в оксидном расплаве с основностью $\text{В}=0,3$ и температурой $\text{T}=1673 \text{ К}$

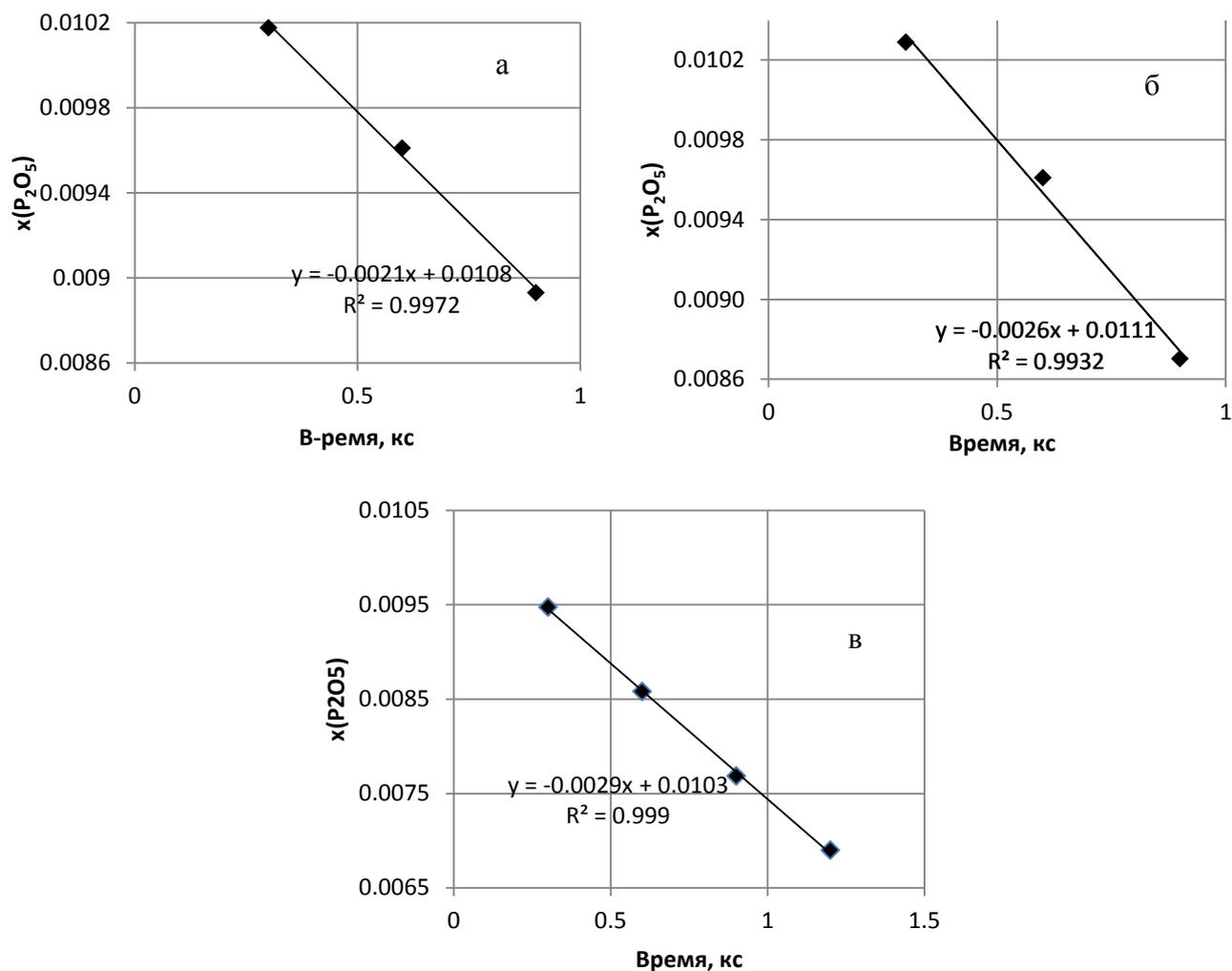


Рисунок 16 - Изменение мольной доли P_2O_5 от времени в оксидном расплаве с основностью $B=0,5$ и температуре T, K : а - 1723; б – 1773, в - 1783

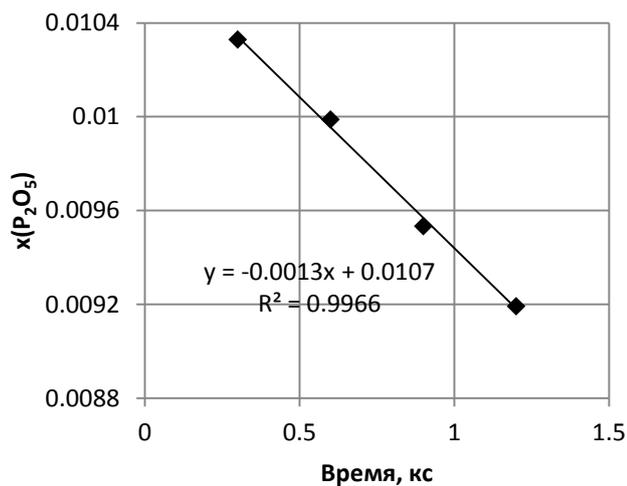


Рисунок 17 - Изменение мольной доли P_2O_5 от времени в оксидном расплаве с основностью $B=0,7$ и температуре $T=1773 K$

Из графиков (см. рис 15-17) видно, что при очень низкой основности (0,3) степень удаления фосфора меньше, чем при основностях 0,5 и 0,7. Кроме того, значения, приведенные

на графиках, распределены неравномерно. Это можно объяснить большей вязкостью кислого шлакового расплава по сравнению с расплавом, имеющим более высокую основность. Перемешивание барботажным газом и взаимодействие компонентов в таком расплаве затруднены.

Для определения лимитирующей стадии процесса для условий экспериментов была оценена кажущаяся энергию активации [79].

Эксперименты показали, что концентрация оксида фосфора уменьшается прямолинейно со временем процесса. Скорость процесса не зависит от концентрации оксида фосфора в шлаке. Процесс дефосфорации можно описать кинетическим уравнением нулевого порядка [80] по концентрации оксида фосфора:

$$-\frac{\partial x_{P_2O_5}}{\partial \tau} = \alpha' \cdot \frac{S}{V} = \alpha = const, \quad (3.5)$$

где α' - константа скорости процесса дефосфорации;

$\frac{S}{V}$ - относительная реакционная поверхность, m^{-1} .

Величина константы скорости процесса α для основностей шлаков 0,5 и 0,7 (см. рисунок 1, 2) определена по наклону отрезков в координатах $x_{P_2O_5}$ и τ :

$$\alpha_{1673} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кс}^{-1},$$

$$\alpha_{1723} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ кс}^{-1},$$

$$\alpha_{1773} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ кс}^{-1},$$

$$\alpha_{1783} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ кс}^{-1}.$$

Температурная зависимость константы скорости выражается уравнением Аррениуса:

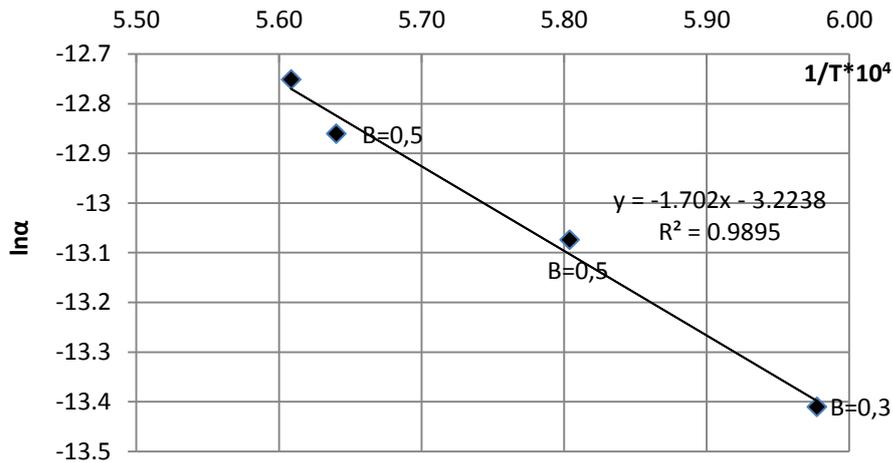
$$\alpha = Ae^{-E/RT}, \quad (3.6)$$

где A - предэкспоненциальный множитель,

или

$$\ln \alpha = \ln A - E/RT. \quad (3.7)$$

Величина кажущейся энергии активации процесса E определена по наклону отрезка в координатах $\ln \alpha$ и $1/T$ (см. рисунок 18).

Рисунок 18 - Зависимость $\ln \alpha$ от $1/T$

Тангенс угла наклона равен $tg\varphi = 1,702 \cdot 10^4$. Величина кажущейся энергии активации равна $E = R \cdot tg\varphi = 140$ кДж/моль. По величине кажущейся энергии активации можно предположить, что лимитирующей стадией процесса может быть диффузионный массоперенос оксидов фосфора в жидкой фазе. При очень большой вязкости шлака (при основности 0,3) диффузия затруднена [72, 81, 82], и степень удаления фосфора меньше, хотя термодинамические условия способствуют удалению оксида фосфора. При повышенной основности вязкость шлака уменьшается, и скорость удаления оксида фосфора увеличивается. При высокой основности ($B > 0,7$) дефосфорация шлака уменьшается по термодинамическим причинам. Таким образом, наиболее эффективная газовая дефосфорация оксидного расплава наблюдается при основности шлака $B = 0,5$.

Систематические ошибки измерений и расчетов. После интегрирования кинетического уравнения (3.5):

$$-\partial x = \alpha \cdot \partial \tau, \quad (3.8)$$

$$-\int_{x_0}^x \partial x = \alpha \cdot \int_{\tau_0}^{\tau} \partial \tau, \quad (3.9)$$

$$-(x - x_0) = \alpha(\tau - \tau_0), \quad (3.9)$$

$$\alpha = \frac{x_0 - x}{\tau - \tau_0}, \quad (3.10)$$

$$\ln \alpha = \ln(x_0 - x) - \ln(\tau - \tau_0). \quad (3.11)$$

Систематическая ошибка скорости примет вид:

$$\delta \alpha = \frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \sum \frac{\partial \ln \alpha}{\partial y_i} \cdot \Delta y_i = \frac{\partial \ln(x_0 - x)}{\partial x} \cdot \Delta x + \frac{\partial \ln(\tau - \tau_0)}{\partial \tau} \cdot \Delta \tau = \frac{\Delta x}{x_0 - x} + \frac{\Delta \tau}{\tau - \tau_0} \quad (3.12)$$

Для каждой из констант выберем значения x_0 равными мольной доле оксида фосфора в расплаве в начальный момент времени; $x_{P_2O_5}$ – конечное значение мольной доли оксида фосфора; $\Delta x_{P_2O_5}$ примем равным 1 % от максимальной величины $x_{P_2O_5}$, 0,0001; $\Delta \tau$ - 5 сек. Тогда:

$$\delta\alpha_{1673\text{ K}} = \frac{1}{(0,0114-0,0105)} \cdot 0,0001 + \frac{5}{(15-5) \cdot 60} = 0,12 \text{ c}^{-1},$$

$$\delta\alpha_{1773\text{ K}} = \frac{1}{(0,0103-0,0087)} \cdot 0,0001 + \frac{5}{(15-5) \cdot 60} = 0,09 \text{ c}^{-1}.$$

Для определения систематической ошибки кажущейся энергии активации E запишем выражение для ее определения. Для T_1 и T_2 :

$$\ln\alpha_1 = \ln\alpha_0 - E/(R \cdot T_1), \quad (3.13)$$

$$\ln\alpha_2 = \ln\alpha_0 - E/(R \cdot T_2). \quad (3.14)$$

Отсюда:

$$E = \frac{R \ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (3.15)$$

$$\ln E = \ln R + \ln \ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right) - \ln(T_2 - T_1) + \ln T_1 T_2. \quad (3.16)$$

Тогда

$$\delta E = \frac{\Delta E}{E} = \frac{1}{\ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)} \cdot \frac{\Delta\alpha_2}{\alpha_2} + \frac{1}{\ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)} \frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1} + \frac{T_1 \Delta T_2}{T_2(T_2 - T_1)} + \frac{T_2 \Delta T_1}{T_1(T_2 - T_1)}. \quad (3.17)$$

После несложных преобразований:

$$\delta E = \frac{1}{\ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)} \left(\frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1} + \frac{\Delta\alpha_2}{\alpha_2} \right) + \frac{T_1^2 + T_2^2}{(T_2 - T_1) T_1 T_2} \Delta T. \quad (3.18)$$

Для $T_1=1673$ К, $T_2=1773$ К и $\Delta T=1$: $\delta E=0,4$ кДж/моль; $\Delta E=140 \cdot 0,4=56$ кДж/моль. Тогда $E=140 \pm 56$ кДж/моль.

Кажущаяся энергия активации порядка 100 кДж/моль характерна для диффузионного массопереноса компонента в жидкой фазе. Кажущаяся энергия активации процесса в газовой фазе находится в пределах 10-20 кДж/моль, химической реакции – 300-500 кДж/моль [63, 83]. В работе [84] приводятся значения энергии активации диффузии фосфора в жидком шлаке состава, % мас.: 39,4 CaO, 21,2 Al₂O₃, 38,8 SiO₂; $E_d=46600$ кал/моль, или 195 кДж/моль. То, что экспериментально определенная энергия активации (140 кДж/моль) меньше, чем приведенная в литературе, можно объяснить следующим образом. Константа скорости процесса зависит от диффузии следующим образом:

$$\alpha = \frac{D}{\delta}, \quad (3.19)$$

где D - коэффициент диффузии, см²/с;

δ - толщина диффузионного слоя, см.

В условиях барботажа толщина диффузионного слоя уменьшается, а значит величина коэффициента диффузии D увеличивается. Поскольку коэффициент диффузии и кажущаяся энергия активации связаны соотношением:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_0}{RT}}, \quad (3.20)$$

то при увеличении D величина кажущейся энергии активации уменьшается.

Таким образом, по величине кажущейся энергии активации можно предположить, что процесс лимитируется диффузионным массопереносом оксида фосфора в жидкой фазе. Найденная экспериментально величина кажущейся энергии активации меньше, чем представленная в литературе, так как в экспериментах осуществлялось интенсивное перемешивание расплава.

Одним из критериев, определяющих лимитирующую стадию процесса, является влияние перемешивания. На рисунок 19 представлена зависимость изменения содержания фосфора в расплаве в зависимости от времени при различном объеме дутья, подаваемого в расплав при $T=1510\text{ }^{\circ}\text{C}$. Исходный состав расплава представлен в таблице 3.10.

Таблица 3.10 - Исходный состав расплава для экспериментов с различным объемом дутья

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
47,79	2,91	22,08	3,27	0,24	0,72	0,38	0,569	18,0	2,29

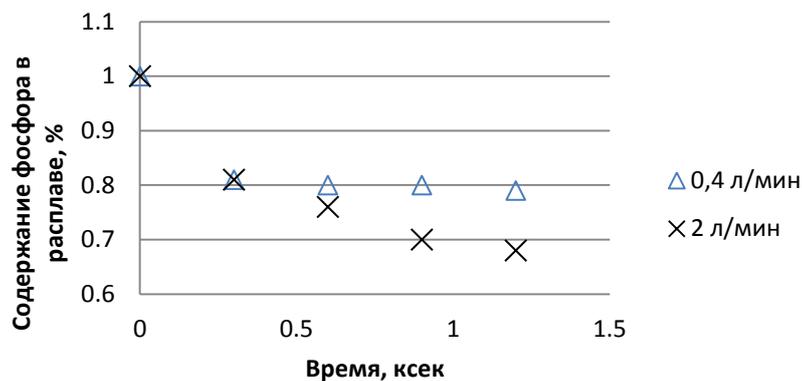
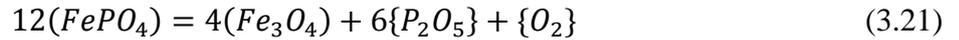


Рисунок 19 - Изменение содержание фосфора в расплаве от времени при различном объеме дутья

Как показали результаты исследований, при большем объеме дутья, подаваемом в расплав (более интенсивном осуществлении барботажа) удаление фосфора из расплава происходит полнее), что свидетельствует о внутренней диффузии как о лимитирующей стадией процесса.

3.2.4 Исследование зависимости удаления фосфора из оксидных расплавов от содержания $Fe_{общ}$

В ходе экспериментов было отмечено, что степень удаления фосфора заметно снижается при наличии оксидов железа в расплаве. Возможность удаления оксида фосфора из соединения с железом по реакции



$$\lg K_{3.21} = \frac{p_{P_2O_5}^6 \cdot a_{Fe_3O_4}^4 \cdot p_{O_2}}{a_{FePO_4}^{12}} \quad (3.22)$$

можно оценить, используя данные термодинамического моделирования программы HSC Chemistry 6.0 (см. рисунок 20, таблицу 3.11).

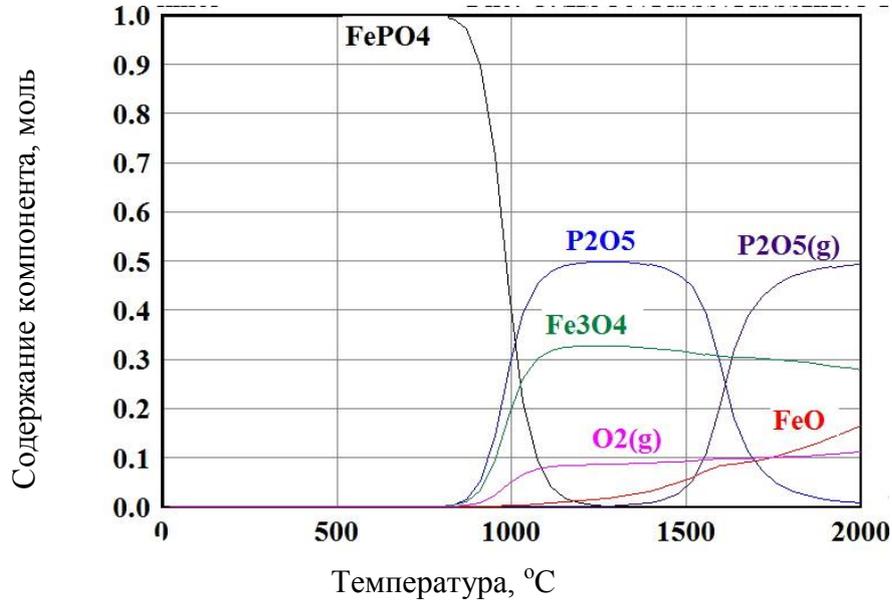


Рисунок 20 - Результаты термодинамического моделирования поведения фосфата железа в зависимости от температуры

На графике видно, что при $T=1500$ °C прочных соединений фосфора и железа нет, и фосфор должен находиться в газообразном состоянии. Оценим температуру, при которой в такой системе давление $P_{2O_5(r)}=1$ атм и с учетом активностей компонентов в расплаве фосфор переходит в газовую фазу. Температурную зависимость константы равновесия реакции (3.23) можно определить, используя данные программы HSC Chemistry 6.0 (см. таблицу 3.11, рисунок 21).

Таблица 3.11 – Зависимость константы равновесия реакции (3.23) от температуры

T, K	Log(K)	1000/T, K
1373,150	-6.818	0,73
1473,150	9.354	0,68
1573,150	23.861	0,64
1673,150	36.981	0,60
1773,150	48.933	0,56
1873,150	59.914	0,53
1973,150	70.796	0,51
2073,150	80.861	0,48
2173,150	90.210	0,46
2273,150	98.930	0,44

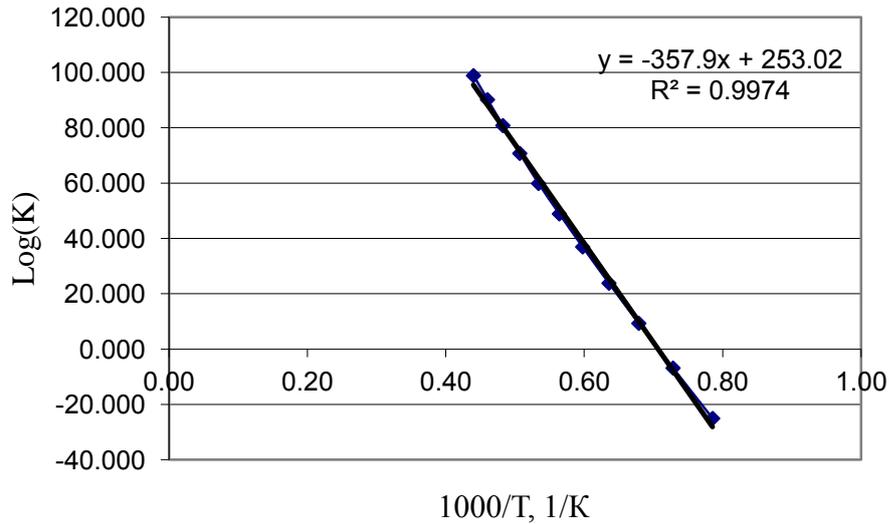


Рисунок 21 - Зависимость константы равновесия разложения фосфата железа от $1/T$

Температурная зависимость константы равновесия выражается уравнением:

$$\lg K = \frac{A}{T} + B = \frac{-357900}{T} + 253,02 \quad (3.23)$$

Примем $a_{FePO_4} = 2 \cdot x_{P_2O_5} = 2 \cdot 0,019 = 0,038$. Находим величину константы равновесия (3.21) при различных значениях активности Fe_3O_4 , а затем из температурной зависимости константы равновесия по формуле (3.23) определяем температуру, соответствующую $p_{P_2O_5}=1$ атм (см. таблицу 3.12, рисунок 22).

Таблица 3.12 Определение температуры, при которой $p_{P_2O_5}=1$ атм при различной активности Fe_3O_4

$x_{P_2O_5}$	0,019						
a_{FePO_4}	0,038						
p_{O_2}	10^{-8}						
$a_{Fe_3O_4}$	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
$\lg K$	8,89	8,82	8,74	8,64	8,52	8,34	8,04
T, K	1466,1	1465,7	1465,3	1464,7	1463,9	1462,9	1461,1

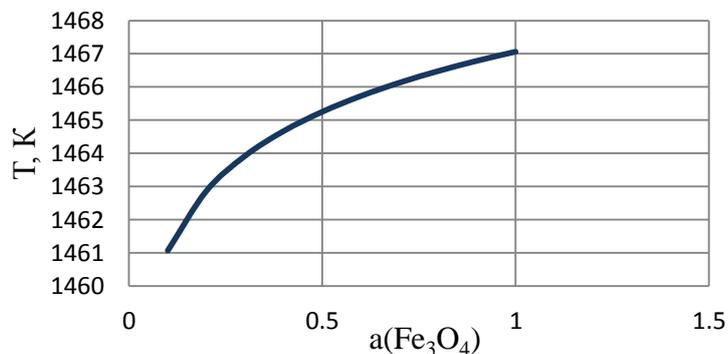


Рисунок 22 - Изменение температуры, при которой $p_{P_2O_5}=1$ атм, в зависимости от активности Fe_3O_4 в расплаве

Таким образом, была получена зависимость возможности перехода фосфора в газовую фазу по реакции (3.21) от температуры. При этом учитывалось, что $p_{P_2O_5}=1$ атм. Однако если процесс проводить в вакууме, то следует ожидать более полного протекания процесса удаления фосфора в газ. Аналогичное действие может оказывать продувка инертными или окислительными газами.

Одной из возможных реакций перехода фосфора в газовую фазу может быть реакция испарения:

$$(P_2O_5) = \{P_2O_5\}, K_{p3.24} = \frac{p_{P_2O_5}}{a_{(P_2O_5)}}, \quad (3.24)$$

Так как $\Delta G_{кип}^0 = \Delta H_{кип}^0 - T\Delta S_{кип}^0 = 0$, $\Delta H_{кип}^0 = 78,54 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $T_{кип} = 878$ К, то $\Delta S_{кип}^0 = 89,45$ Дж/моль. Тогда при $T=1773$ К $\Delta G_{исп}^0 = \Delta H_{кип}^0 - T\Delta S_{кип}^0 = -80,06$ кДж/моль, $\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} = 5,43$, $K_{p3.24} = 229,04$.

Для оценки возможности удаления фосфора в газовую фазу из расплава, полученного при работе на исходной шихте без дополнительного введения добавок, повышающих основность, выберем следующий состав шихты, % масс: 17,5 – FeO; 71,5 – Fe₂O₃; 0,7 – CaO; 1,0 – MgO; 8,0 – SiO₂; 1,7 – Al₂O₃; 0,5 -P₂O₅ (основность B=0,1). В такой шихте $x_{PO_{2,5}} = 0,005$, $\gamma_{PO_{2,5}} = 1,02$ (определенный по теории регулярных ионных растворов для кислых шлаков), тогда $P_{PO_{2,5}} = \gamma_{PO_{2,5}} \cdot x_{PO_{2,5}} \cdot K_{p3.24} = 1,2$ атм, т.е. следует ожидать, что в кислых железистых шлаках также будет происходить удаление фосфора в газ за счет большого коэффициента активности PO_{2,5} (>1).

Известно, что при высоких температурах (1500 °С) оксид железа (III) неустойчив, и может диссоциировать с образованием FeO. При наличии в барботажном газе CO Fe₂O₃ может восстанавливаться до FeO. Поскольку изначально в шихту добавляли оксид железа (III), а затем расплавляли при температуре 1500 °С, то важно знать, в каком виде присутствует железо в конечном расплаве – двухвалентном или трехвалентном. Для этого пробы шлакового расплава анализировали методом мессбауэровской спектроскопии (см. приложение В). Полученные зависимости изменения содержания Fe³⁺ от времени представлены на рисунках 23-25.

Для всех исследуемых образцов оксидных расплавов сохраняется тенденция снижения содержания Fe³⁺ в зависимости от времени. Это означает, что во время проведения эксперимента идет диссоциация Fe₂O₃, однако этот процесс даже при интенсивном перемешивании струей газа занимает довольно длительное время и не успевает завершиться к моменту окончания опыта. Действительно, по характеру изменения содержания Fe³⁺ от времени можно сделать вывод, что при большем времени проведения эксперимента следует ожидать более полной диссоциации.

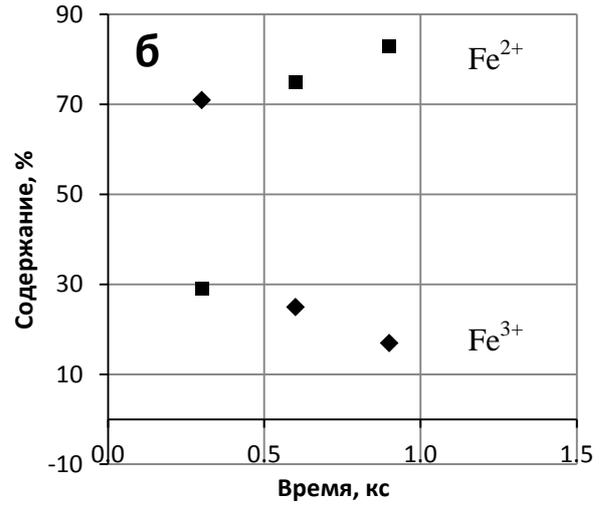
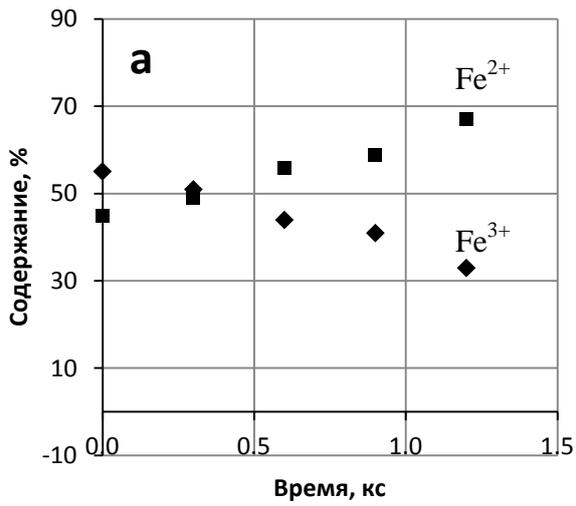


Рисунок 23 - Содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} в образцах оксидных расплавов с основностью 0,3 при продувке, % CO: а – 10; б – 90

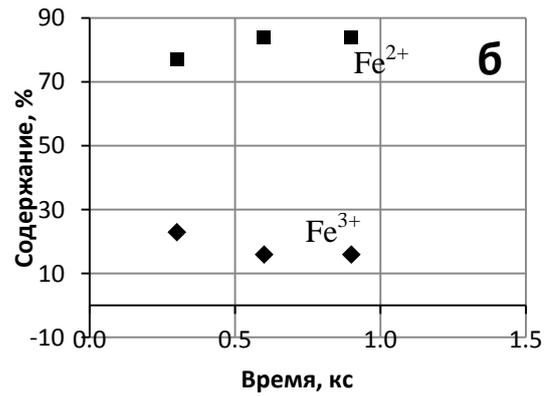
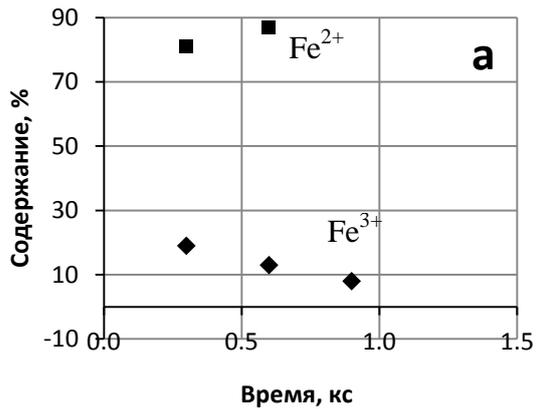


Рисунок 24 - Содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} в образцах оксидных расплавов с основностью 0,5 при продувке, % CO: а – 50; б – 10

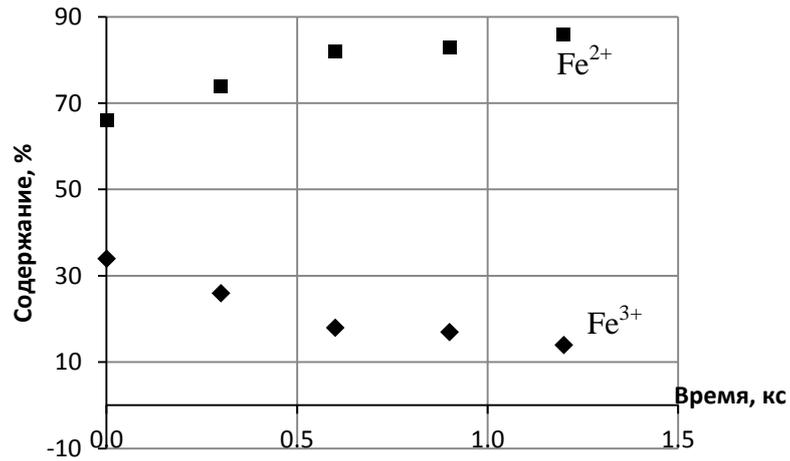


Рисунок 25 - Содержание Fe^{3+} в образцах оксидных расплавов с основностью 0,7 при продувке 10 % CO

Зависимость снижения степени удаления фосфора в газовую фазу из расплава от содержания $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в шихте представлена на рисунке 26.

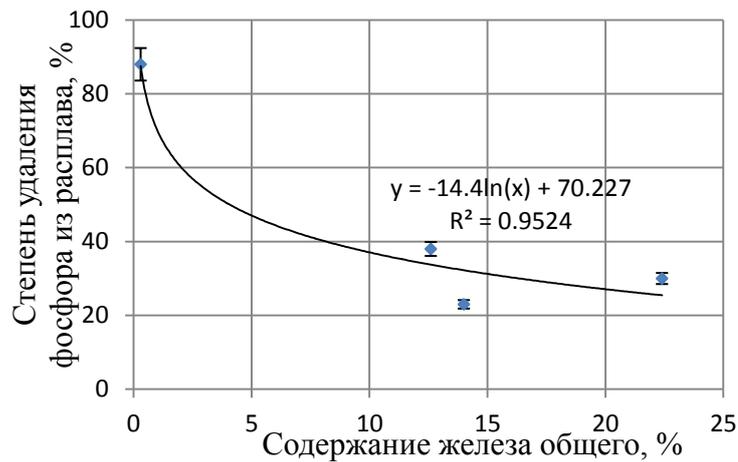


Рисунок 26 - Зависимость степени удаления фосфора из расплава в газовую фазу в зависимости от содержания $\text{Fe}_{\text{общ}}$; $T=1500\text{ }^\circ\text{C}$, основность $B=0,5$

3.2.5 Оценка парциального давления кислорода в системе

В соответствии с условиями, в которых проводились эксперименты, можно рассматривать факторы, определяющие величину парциального давления кислорода:

- равновесие газовой фазы, содержащей CO и CO₂;
- наличие углеродистых материалов в конструкции печи, реагирующих с кислородом в атмосфере печи;

- диссоциация Fe_3O_4 в расплаве до FeO с образованием O₂.

Величина парциального давления кислорода была оценена в соответствии с влиянием каждого из этих факторов.

Равновесие в газовой фазе, содержащей CO и CO₂. Равновесие в газовой фазе, содержащей CO и CO₂, описывается реакцией:



$$\Delta G^0 = -280,687 + 0,085 \cdot T, \text{ кДж/моль [78]}, \quad (3.22)$$

$$K_p = \frac{p_{(CO_2)}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}}. \quad (3.23)$$

При температуре 1773 К $K_p = 6,78 \cdot 10^3$. Рассчитанные значения p_{O_2} при различном содержании CO в газовой смеси CO+CO₂ представлены на графике (см. рисунок 27).

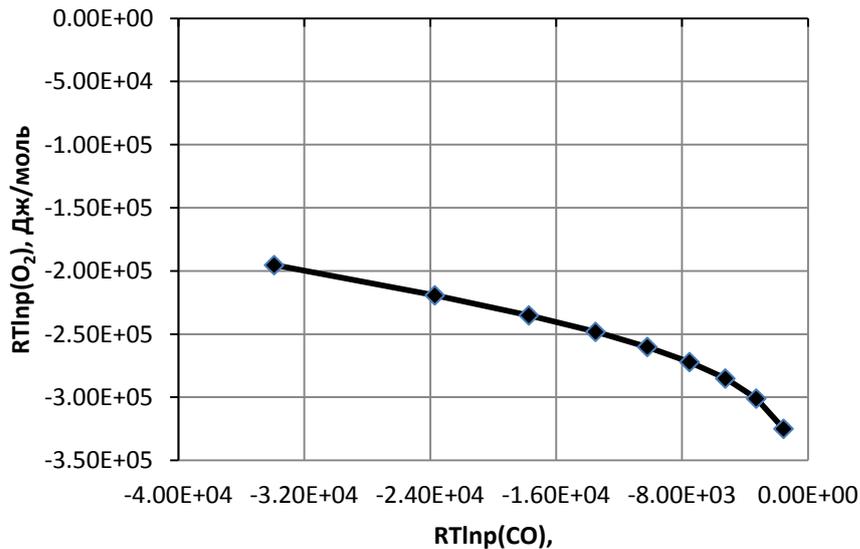
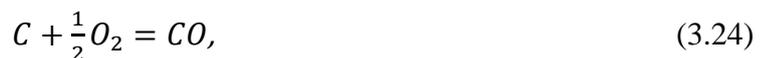


Рисунок 27 - Зависимость $RTlnp_{O_2}$ от $RTlnp_{CO}$ в газовой смеси CO+CO₂

При изменении содержания CO в газовой смеси от 10 до 90 %, величина p_{O_2} составила $1,8 \cdot 10^{-6} - 2,7 \cdot 10^{-10}$ атм, $RTlnp_{O_2} = -1,95 \cdot 10^5 \dots -3,25 \cdot 10^5$.

Расчет парциального давления кислорода в атмосфере печи с учетом наличия в конструкции углеродистых материалов. При избытке углерода в атмосфере печи равновесие с газовой фазой определяется реакцией:

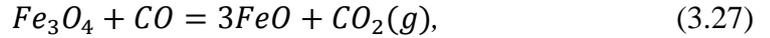


$$\Delta G^0 = -25380 + 0,89 \cdot T \cdot \ln T + 0,27 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,10 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 28,84 \cdot T \text{ [71]}, \quad (3.25)$$

$$K_p = \frac{p_{(CO)}}{p_{O_2}^{1/2}}. \quad (3.26)$$

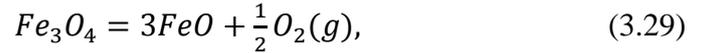
При температуре 1773 К $K_p = 7,74 \cdot 10^7$. При $p_{(CO)}=1$ атм $p_{O_2}=1,1 \cdot 10^{-16}$, $RTlnp_{O_2} = -5,36 \cdot 10^5$.

Расчет парциального давления кислорода при диссоциации Fe_3O_4 . В соответствии с диаграммой состояния Fe-O [63] при температуре 1500 °C Fe_2O_3 не существует. Тогда можно говорить о том, что в расплаве Fe_3O_4 восстанавливается до FeO :



$$\Delta G^0 = 35380 - 40,16 \cdot T, \text{ кДж/моль [79]}. \quad (3.28)$$

При этом CO и CO_2 газовой фазы находятся в равновесии в соответствии с реакцией (3.21). Тогда суммарная реакция:



Стандартное изменение энергии Гиббса этой реакции составит:

$$\Delta G^0 = 316067 - 125,16 \cdot T, \text{ Дж/моль}. \quad (3.30)$$

Из выражения для константы равновесия:

$$p_{O_2}^{1/2} = \frac{K_p \cdot a_{Fe_3O_4}}{a_{FeO}^3}. \quad (3.31)$$

Активности Fe_3O_4 и FeO приняты равными мольной доле этих компонентов в расплаве. При этом считали, что исходное содержание $Fe_{\text{общ}}$ соответствует его содержанию при 20 % масс Fe_2O_3 в исходной шихте. Зависимость парциального давления кислорода от степени восстановления железа в оксидном расплаве (отношение Fe^{2+}/Fe^{3+}) представлена на рисунке 28.

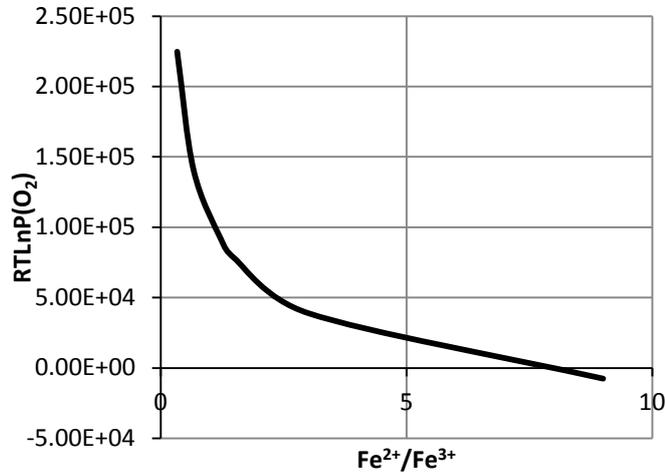


Рисунок 28 - Зависимость $RT \ln p_{O_2}$ от отношения Fe^{2+}/Fe^{3+}

Сравнивая результаты расчетов p_{O_2} , определяемого различными процессами (см. таблицу 3.13), видим, что наличие в расплаве Fe_3O_4 увеличивает парциальное давление кислорода в газовой фазе.

Таблица 3.13 Величина парциального давления кислорода в атмосфере печи в зависимости от различных факторов

Фактор, влияющий на величину p_{O_2}	Условия	p_{O_2}
Равновесие газовой фазы, содержащей CO и CO_2	10 % CO + 90 % CO_2	$1,8 \cdot 10^{-6}$
	50 % CO + 50 % CO_2	$2,2 \cdot 10^{-8}$
	90 % CO + 10 % CO_2	$2,7 \cdot 10^{-10}$
Наличие углеродистых материалов в конструкции печи, реагирующих с кислородом в атмосфере печи	$p_{CO} = 1$	$1,9 \cdot 10^{-16}$
Диссоциация Fe_3O_4 в расплаве до FeO с образованием O_2	90 % Fe^{2+} в общем количестве железа в расплаве	$6,0 \cdot 10^{-1}$

3.2.6 Удаление серы в барботажном процессе

Химический анализ образцов расплава, полученного в ходе экспериментов, описанных в разделах 3.2.1, 3.2.2, показал, что содержание серы в конечном продукте не превышало 0,012 % (см. рисунки 29, 30), причем ее концентрация уже после первых минут продувки достигала значений намного меньше исходной, и далее по ходу эксперимента практически не менялась.

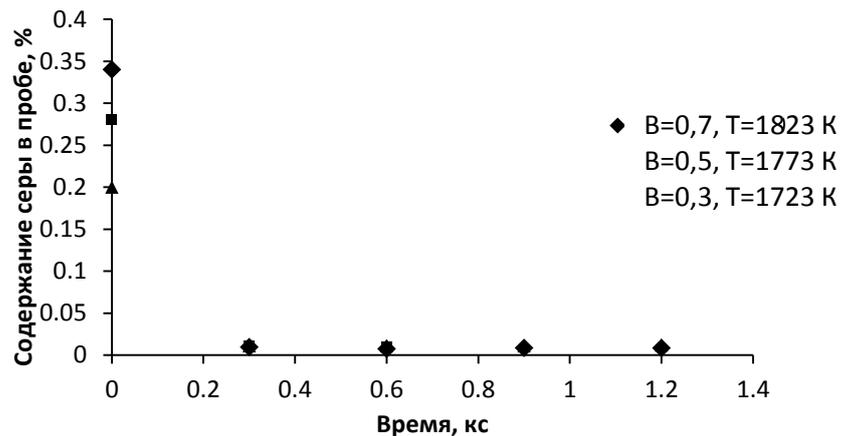


Рисунок 29 - Изменение содержания серы в оксидном расплаве от времени, %

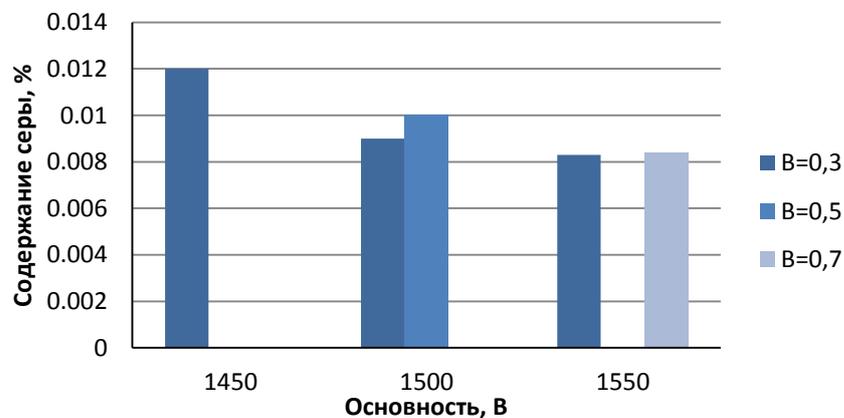


Рисунок 30 - Содержание серы в оксидном расплаве при различных значениях основности и температуры расплава, %

При исходном содержании серы в шихте равном 0,34 %, основности шихты $B=0,7$, температуре эксперимента $T=1550$ °С, времени продувки смесью 10 % CO + 90 % CO₂, в полученных корольках металла содержание серы составило 0,021 %, что соответствует ее содержанию в товарном чугунае.

Наиболее вероятная форма нахождения серы в шлаковом расплаве – сульфид кальция. Проверим правильность данного предположения по термодинамическим данным (см. таблицу 3.14).

Таблица 3.14 Стандартные энергии Гиббса и константы равновесия реакций образования оксидов и сульфидов Ca, Fe, Mg при температуре 1773 К [78]

Реакция	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/моль	ΔG^0 реакции образования, кДж/моль	K_p	Парциальное давление p_{O_2} или p_{S_2}
$CaO = Ca + \frac{1}{2}O_2$	639,6	108,5	-832,1	$3,3 \cdot 10^{24}$	$9,18 \cdot 10^{-50}$
$CaS = Ca + \frac{1}{2}S_2$	547,7	103,8	-731,8	$3,6 \cdot 10^{21}$	$7,53 \cdot 10^{-44}$
$FeO = Fe + \frac{1}{2}O_2$	255,8	53,6	-351,0	$2,2 \cdot 10^{10}$	$2,06 \cdot 10^{-21}$
$FeS = Fe + \frac{1}{2}S_2$	154,8	56,8	-255,6	$3,4 \cdot 10^7$	$8,64 \cdot 10^{-16}$
$MgO = Mg + \frac{1}{2}O_2$	100,3	39,3	-170,1	$1,0 \cdot 10^5$	$9,51 \cdot 10^{-11}$
$MgS = Mg + \frac{1}{2}S_2$	409,3	94,3	-576,6	$9,8 \cdot 10^{16}$	$1,04 \cdot 10^{-34}$
$SO_2 = \frac{1}{2}S_2 + O_2$	361,4	72,6	-490,2	$2,8 \cdot 10^{14}$	-

Из приведенных данных видно, что константа равновесия образования сульфида кальция при температуре 1773 К намного больше констант равновесия образования сульфидов железа и магния ($3,6 \cdot 10^{21}$, $3,4 \cdot 10^7$ и $9,8 \cdot 10^{16}$ соответственно). Следовательно, CaS – наиболее вероятная форма нахождения серы в шлаковом расплаве.

При моделировании процесса взаимодействия Fe₃O₄ и CaS были полученные следующие результаты (см. рисунок 31). Видно, что основным соединением, в котором находится сера в газовой фазе, является SO₂.

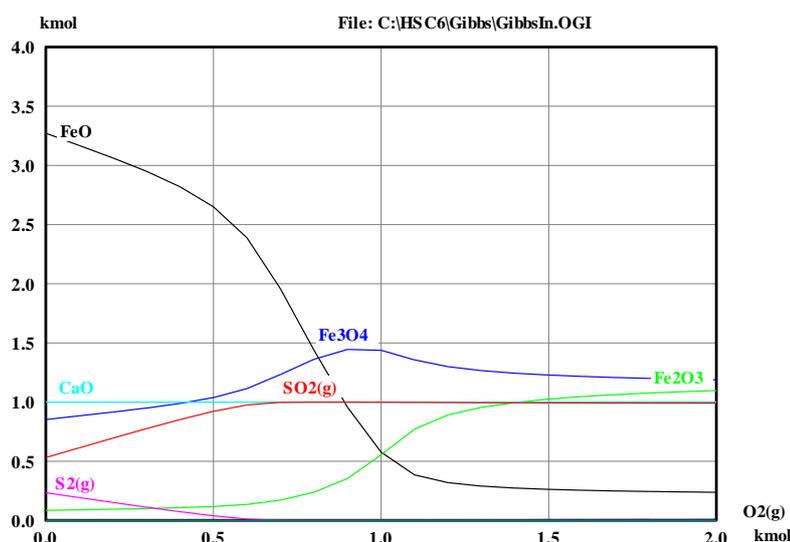


Рисунок 31 - Результаты моделирования процесса взаимодействия Fe_3O_4 и CaS в программе HSC

Как показали эксперименты (см. раздел 3.2.2), при температуре шлама 1450 – 1550 °С содержание серы в нем достигает своих минимальных для условий эксперимента значений, и далее уже не меняется. Поэтому в ходе эксперимента, проведенного с введением в шихту красного шлама Уральского алюминиевого завода (см. таблицу 3.15), отбирались пробы полурасплавленного материала еще в процессе нагрева. Смесь доменного шлама и P_2O_5 (в количестве 60 г и 4,68 г соответственно) засыпали в тигель и нагревали. При температуре 1320 °С смесь достигла полурасплавленного состояния, была отобрана первая проба. Следующие пробы были отобраны через 20 и 40 минут при температурах 1370 и 1433 °С соответственно. Затем в смесь вводили красный шлак, химический состав которого указан в таблице 3.16, и SiO_2 , нагревали до 1500 °С и начинали продувку смесью CO_2+CO в соотношении 80/20 в течение 40 минут с отбором проб каждые 10 минут.

Таблица 3.15 Химический состав красного шлама предприятия Уральский алюминиевый завод

FeO	37,4
CaO	6,9
SiO_2	11,0
Al_2O_3	10,5
P_2O_5	0,7
S	1,17
Потери при прокаливании	21,0

После этого в расплав добавляли CaO и восстановитель (графитовый порошок), продували CO в течение 5 минут и выключали печь. Тигель остывал вместе с печью, после чего

его разбивали и отделяли полученные корольки металла от шлака, затем пробы металла и шлака отдавали на анализ.

При отборе проб из исходного полурасплавленного материала (смесь доменного шлака и P_2O_5) были получены зависимости удаления серы от времени при возрастающей температуре. Изменение мольной доли серы в расплаве в этих пробах представлено на графике (см. рисунок 32).

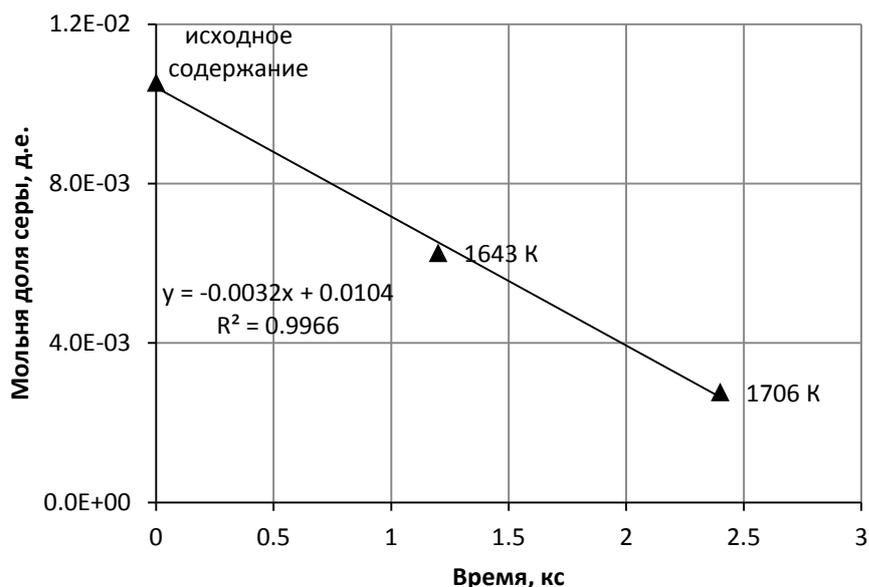


Рисунок 32 - Изменение мольной доли серы в расплаве от времени в процессе нагрева

Эксперименты показали, что концентрация серы уменьшается прямолинейно со временем процесса, и в последней пробе до введения в расплав красного шлама ее концентрация составила 0,139 % масс. Скорость процесса не зависит от концентрации серы в шлаке. Процесс десульфурации можно описать кинетическим уравнением нулевого порядка [80] по концентрации серы:

$$-\frac{\partial x_S}{\partial \tau} = \alpha' \cdot \frac{S}{V} = \alpha = const, \quad (3.32)$$

где α' - константа скорости процесса дефосфорации;

$\frac{S}{V}$ - относительная реакционная поверхность, m^{-1} .

Величина константы скорости процесса α определена по наклону отрезков в координатах x_S и τ : $\alpha = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ кс}^{-1}$.

После введения в расплав красного шлама и SiO_2 смесь нагревали до 1773 К. Поскольку в последней пробе, взятой до введения красного шлама и SiO_2 , содержание серы составило 0,139 % масс., в красном шламе ее содержание составляло 1,17 % масс., то при введении в расплав 90 г красного шлама и 50 г SiO_2 содержание серы в расплаве находилось на уровне

0,58 %. По результатам химического анализа проб, отобранных с интервалом в 10 мин, была получена зависимость удаления серы от времени при $T=1773$ К (см. рисунок 33).

Концентрация серы в пробах шлакового расплава находилась на уровне тысячных долей процента. Концентрация серы уменьшается прямолинейно в координатах $\ln x_S$ и τ , процесс десульфурации можно описать кинетическим уравнением первого порядка. Величина константы скорости процесса α определена по наклону отрезков в координатах $\ln x_S$ и τ : $\alpha = 2,5 \cdot 10^{-4}$ кс^{-1} .

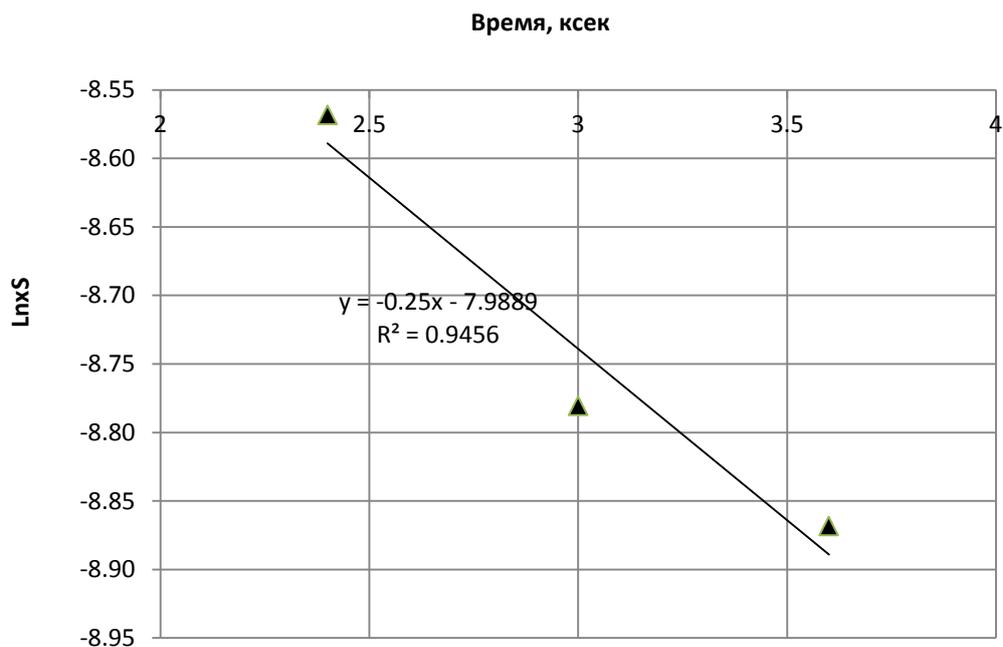


Рисунок 33 - Изменение мольной доли серы в расплаве от времени при $T=1773$ К

В металле, полученном в ходе эксперимента, содержание серы, фосфора и углерода составило $<0,001$; 0,19; 1,45 % соответственно. Минимальное значение концентрации серы в конечных пробах шлакового расплава составило 0,0053 % масс. Таким образом, степень удаления серы в газовую фазу из оксидного расплава составила $(0,58 - 0,0053)/0,58 = 0,991 \cdot 100\% = 99,1$ %.

3.2.7 Получение особо чистого металла при разделении жидкофазного процесса получения чугуна на плавильный и восстановительный этапы

На практике определяющим является конечное содержание серы и фосфора в металле, и это значение зависит от общего поступления этих примесей в печь с шихтой. Был проведен эксперимент с введением в шихту в качестве железосодержащего материала концентрата предприятия ОАО «Тулачермет» без дополнительного введения фосфора (см. таблицу 3.16).

Таблица 3.16 Химический состав концентрата ОАО «Тулачермет»

Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	P ₂ O ₅	S
64,96	26,48	4,72	0,14	0,3	0,38	0,1	0,07	0,03

Смесь доменного шлака, концентрата и оксида кремния (SiO₂) засыпали в алундовый тигель и нагревали до 1773 К (основность смеси 0,6). После продувки расплава смесью 50 % CO + 50 % CO₂ в течение 20 минут добавляли графит (порошок) и CaO, продували CO в течение 10 минут. Таким образом, был получен оксидный расплав (полупродукт) в условиях, близких к плавильной зоне печи, а также чугун и шлак, представляющие собой конечные продукты плавки в восстановительных условиях. Сравнение содержания серы и фосфора в этих материалах представлено в таблице 3.17.

Таблица 3.17 Содержание фосфора и серы в исходной шихте, промежуточном оксидном расплаве после расплавления и продувки, в конечном шлаке и металле

Компонент	Шихта (смесь доменного шлака, концентрата, оксида кремния)	Промежуточный оксидный расплав (после продувки CO+CO ₂ , до восстановления)	Конечные продувки плавки (после восстановления)	
			Шлак	Чугун
S	0,300	0,005	0,0087	0,0027
P	0,010	0,007	0,0072	0,0065

Таким образом, на первом этапе (расплавление и продувка смесью CO+CO₂) удаление фосфора и серы в газ составило 30 и 98 % соответственно. После восстановления и разделения расплава на металлическую и шлаковую части фосфор и сера дополнительно удалялись в шлак, и их содержание в конечном чугуне составило соответственно 0,0065 и 0,0027 %.

Практически все сырьевые рудные материалы в металлургии железа и при производстве ферросплавов имеют низкую основность. Так, в железной руде может вообще отсутствовать CaO в определяемых количествах. Поэтому производство чугуна или ферросплавов из такого сырья можно рекомендовать вести в два этапа: расплавление шихты в отсутствие восстановителей вести при низкой основности (в проведенных экспериментах оптимальным интервалом основности является 0,5-0,7, при более высоких значениях основности удаление фосфора в газовую фазу затруднено из-за влияния катионов кальция, при более низкой – из-за большой вязкости расплава и, как следствие, затрудненного массопереноса) с переводом части фосфора (по результатам экспериментов до 30 %) в газовую фазу; затем в получившийся оксидный расплав вводить восстановитель для получения готового металла и дополнительно наводить шлак для более полного удаления фосфора и серы. Данные рекомендации были учтены при разработке технологии двухзонной жидкофазной печи в соответствии с

госконтрактом № 14.578.21.0065 от 20.10.2014 г. Результаты работы использованы при разработке предложения по перспективному внедрению технологий внедоменного получения металла в условиях ОАО «Амурметалл».

Выводы по главе

По результатам исследований поведения фосфора и серы в системах CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅ и FeO-CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅ были сделаны следующие выводы.

3. Экспериментально установлено, что на степень удаления фосфора из оксидного расплава главным образом влияет основность: чем выше основность, тем меньше степень удаления фосфора. Степень дефосфорации слабо зависит от перемешивания расплава аргоном, азотом и смесью CO+CO₂;

4. Экспериментально определены скорости процесса дефосфорации шлаковых расплавов при различных температурах (1400, 1450 и 1500 °C), разных основностях шлака (0,3; 0,5 и 0,7). Парциальное давление кислорода в условиях эксперимента, рассчитанное по равновесию газовой фазы, состоящей из смеси CO+CO₂, составляло порядка $1,8 \cdot 10^{-6}$ - $1,8 \cdot 10^{-8}$ атм.

5. Экспериментально показано, что процесс дефосфорации описывается кинетическим уравнением нулевого порядка по концентрации P₂O₅ в оксидном расплаве.

6. Рассчитанная кажущаяся энергия активации $E=140 \pm 56$ кДж/моль позволяет предположить, что процесс лимитируется диффузионным массопереносом оксида фосфора в жидкой фазе.

7. В результате экспериментов установлено, что степень удаления серы из оксидного расплава в газовую фазу может достигать 98 %. В металле, полученном в ходе эксперимента с введением в шихту в качестве железосодержащего компонента концентрата ОАО «Тулачермет», содержание фосфора и серы в конечном чугуна составило соответственно 0,0065 и 0,0027 %.

ГЛАВА 4 ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧУГУНА ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

4.1 Двухзонная печь жидкофазного восстановления. Методика расчета материального и теплового балансов

Двухзонная барботажная печь предназначена для получения чугуна из неподготовленного сырья и отходов с применением рядовых углей (см. рисунок 34).

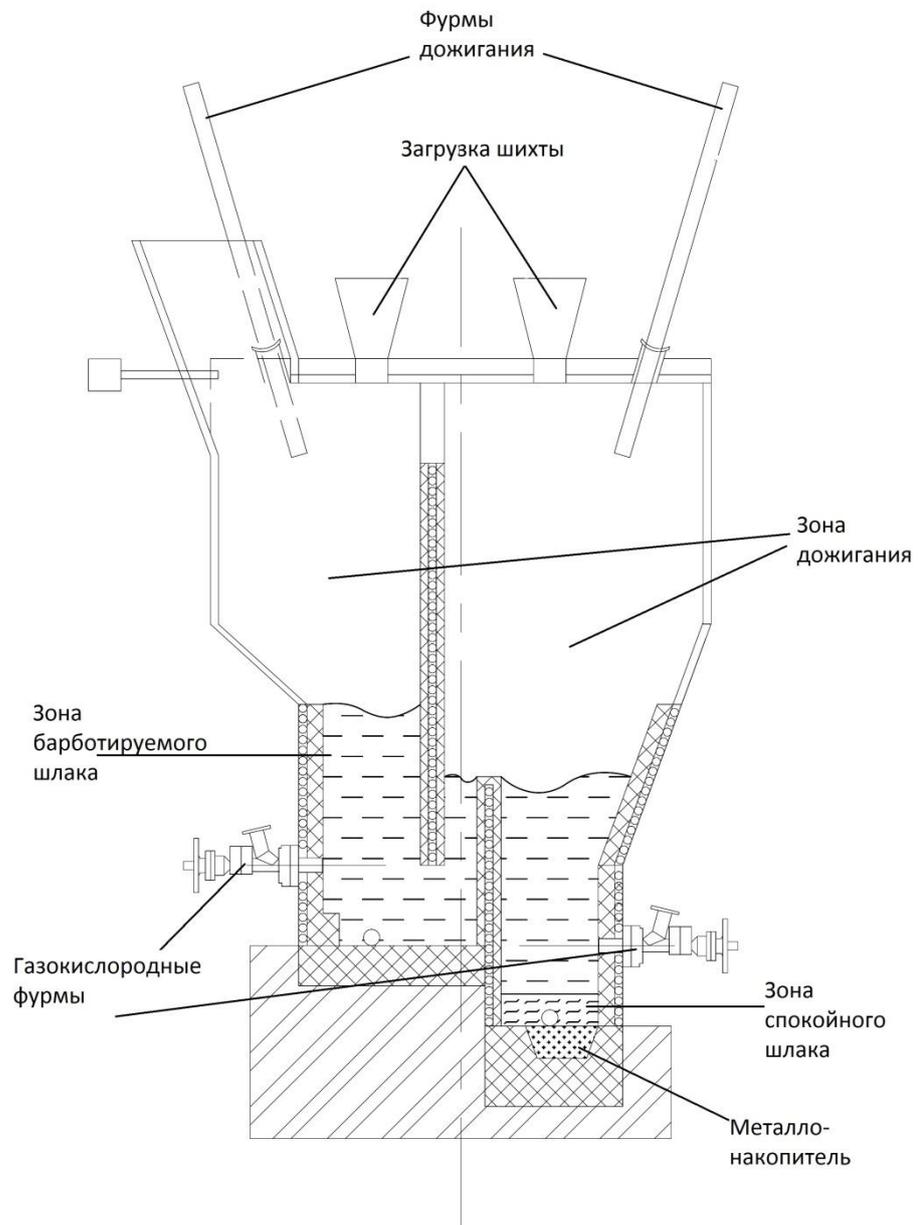


Рисунок 34 - Двухзонная печь жидкофазного восстановления

В плавильной зоне происходит горение угля в слое расплава, барботируемого кислородсодержащим дутьем, подаваемым через фурмы нижнего ряда. В расплав зоны восстановления загружают руду, уголь и флюсующие добавки. В плавильной ванне протекают процессы горения угля до CO_2 (тепловые эффекты реакций указаны для температуры 1500 °С):



Горение углерода ведут с $\alpha < 1$. Присутствие небольших количеств СО в отходящих из расплава зоны плавления газах позволяет избежать переокисления железистого расплава и поддерживать железо в расплаве в двухвалентном состоянии. Для увеличения удельной производительности целесообразно поддерживать температуру в плавильной зоне на уровне 1450 – 1550 °С. Влага шихтовых материалов испаряется без разложения на H_2 и СО, диоксид углерода карбонатов удаляется из ванны практически без взаимодействия с углеродом угля, восстановление высших оксидов железа до FeO идет косвенным путем. Углеводороды горючих угля взаимодействуют с кислородом дутья:



Такие вредные примеси как S, P и As переводятся в газовую фазу и удаляются с отходящими газами. При этом из ванны зоны плавления будут удаляться с газами такие металлы, как Zn, Pb, Cd, Ag, Ge, Ga и др.

Для определения расходов компонентов шихты в первую очередь выбираются загрузка руды (т/час) и требуемая основность оксидного расплава зоны плавления. Количество руды, подаваемое в печь, выбирается исходя из данных о качестве руды и содержании в ней железа. Основность выбирают исходя из соображений о технологичности шлака и исходной основности железорудной части шихты. В главах 2, 3 настоящей работы было показано, что для наиболее полного удаления фосфора в газовую фазу в плавильной зоне печи целесообразно поддерживать основность не более 0,7, но не менее 0,5, так как в этом случае шлак становится очень вязким.

Зная расход руды и основность оксидного расплава, можно составить уравнение баланса основности:

$$\begin{aligned} &P \cdot (0,98 \cdot CaO_p + 0,98 \cdot MgO_p) + \Phi \cdot A^c \cdot (0,98 \cdot CaO_\phi + 0,98 \cdot MgO_\phi) + \\ &+ Y \cdot A^c \cdot (0,98 \cdot CaO_y + 0,98 \cdot MgO_y) = \\ &= B \cdot [P \cdot (0,96 \cdot SiO_{2p} + 0,98 \cdot Al_2O_{3p}) + \Phi \cdot A^c \cdot (0,96 \cdot SiO_{2\phi} + 0,98 \cdot Al_2O_{3\phi}) + \\ &+ Y \cdot (0,96 \cdot SiO_{2y} + 0,98 \cdot Al_2O_{3y})]. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Так как в плавильной зоне печи создаются слабовосстановительные условия, то восстанавливаются только высшие оксиды железа и марганца до FeO и MnO соответственно, причем восстановление идет косвенным путем. Кислород, подаваемый на фурмы нижнего ряда,

главным образом расходуется на реакцию горения с углеродом, а также на реакции с летучими угля:



Углерод, реагирующий с кислородом компонентов шихты – это фиксированный углерод угля. Иногда (в зависимости от типа перерабатываемого в печи сырья) углерод может содержаться и в других составляющих шихты, в том числе и железосодержащей ее части.

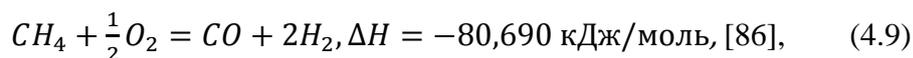
По балансу реагирующих углерода и кислорода шихты определяется расход угля. Поскольку расход руды был задан изначально, то, подставив найденный расход угля, из уравнения баланса основности можно определить количество флюса, подаваемого в печь.

Подготовленный в зоне плавления железосодержащий расплав через переток передается в зону восстановления. Химический состав расплава, попадающего из плавильной зоны в восстановительную, определяется исходя из заданных коэффициентов перехода элементов (см. таблицу 4.1). В восстановительную зону печи загружается уголь и, при необходимости, специальные добавки. Шлаковая ванна барботируется дутьем с содержанием кислорода 50–99 %. В шлаковой ванне поддерживается температура на уровне 1400–1500 °С. На поверхность шлаковой ванны подаются энергетический уголь, флюсующие добавки.

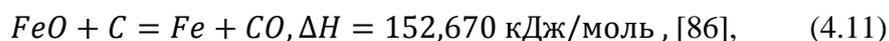
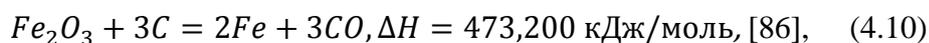
Таблица 4.1 Коэффициенты перехода компонентов в продукты плавки зоны плавления

Компоненты	В расплав	В газовую фазу
Fe	1,00	0,00
C	0,00	1,00
Si	1,00	0,00
Al	1,00	0,00
Ca	1,00	0,00
Cu	1,00	0,00
Cr	1,00	0,00
Mg	1,00	0,00
Mn	0,82	0,18
Na	0,50	0,50
Ni	1,00	0,00
K	0,50	0,50
V	1,00	0,00
Ti	1,00	0,00
Zn	0,10	0,90
Pb	0,10	0,90
P	0,70	0,30
S	0,10	0,90

Перемешивание и подогрев шлаковой ванны можно поддерживать также за счет подачи в фурмы нижнего ряда природного газа. При этом метан горит до CO и H₂ по реакции:



Оксиды железа восстанавливаются в шлаковой ванне прямым путем по реакциям:



Восстановление оксидов других элементов: Si, Mn, Cr, V, Na, K, Pb, Zn протекает также по эндотермическим реакциям. Распределение элементов между продуктами плавки определяется с учетом их коэффициентов перехода (см. таблицу 4.2).

Таблица 4.2 Коэффициенты перехода элементов в продукты плавки зоны восстановления

Элемент	Продукты плавки		
	Металл	Шлак	Газ
Fe	1,00	0	0
Al	0	1,00	0
Mg	0	0,98	0,02
Ca	0	1,00	0
Si	0,02	0,96	0,02
Mn	0,15	0,85	0
Cr	0,40	0,60	0
Ni	0,97	0,03	0
V	0,40	0,60	0
Ti	0	1	0
K	0	0,50	0,50
Na	0	0,50	0,50
Zn	0	0	1,00
Pb	0	0	1,00
Cu	0,95	0,03	0,02
S	0,06	0,03	0,91
P	0,30	0,40	0,30

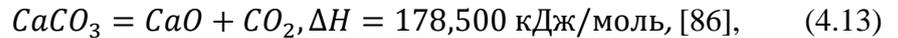
Важным компонентом, влияющим на расход энергоносителей в восстановительной зоне, являются летучие угля. В зависимости от генезиса, угли могут содержать от 6 до 50 % летучих. При этом летучие угли содержат углеводороды, в основном, представленные метаном.

При высоком восстановительном потенциале шлаковой ванны некоторое развитие получает реакция разложения метана:



Выделяющийся сажистый углерод может участвовать в реакциях прямого восстановления оксидов и снижать общий расход угля. В условиях восстановительной зоны по реакции 4.12 разлагается 20–40% углеводородов летучих углей. Остальной метан взаимодействует с кислородом по реакции 4.9.

В случае применения карбонатных флюсов их разложение происходит по схеме:



Или по суммарной реакции:



Влага шихты, подаваемой в плавильную зону, удаляется без разложения. Однако в восстановительной зоне при подаче угля и флюса 30 % влаги компонентов шихты восстанавливается по реакции:



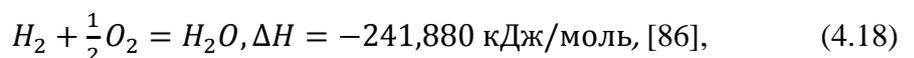
Таким образом, приход углерода в восстановительную зону печи определяется фиксированным углеродом угля, углеродом летучих углей и углеродом карбонатов. Углерод расходуется на науглероживание чугуна (принимается содержание углерода в чугуне 4,5 %), горение углерода на фурмах нижнего ряда, восстановление оксидов восстанавливаемых элементов, разложение паров воды, разложение диоксида углерода и карбонатов.

Из приведенных реакций видно, что источником тепла, поступающего в шлаковую ванну, является реакции 4.8 и 4.9. Все остальные реакции 4.10-4.14 носят эндотермический характер.

Помимо затрат тепла на химические реакции, необходима компенсация потерь тепла с отходящими газами, тепло на нагрев продуктов плавки и на компенсацию потерь тепла с охлаждающей водой кессонов нижних рядов.

Дефицит тепла в зоне восстановления компенсируется частичным дожиганием отходящих горючих газов кислородным дутьем фурм верхнего ряда. Отходящие газы передаются дальше в зону плавления, где осуществляется их полное дожигание с возвратом части тепла в ванну зоны плавления.

Дожигание в надшлаковом пространстве осуществляется по реакциям:



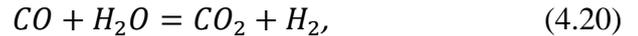
В расчёте считаем, что 1 моль кислорода занимает 22,4 л, или 1 кмоль кислорода занимает 1 м³. В обеих реакция расходуется 0,5 моля кислорода.

Таким образом, при пересчете количества тепла на 1 м^3 кислорода по реакции (4.17) выделяется (при $T=1500\text{ }^\circ\text{C}$) $25,38\text{ МДж/м}^3$ тепла (принимая эту величину за Q_1), по реакции (4.18) – $21,596\text{ МДж/м}^3$ тепла (Q_2). Тогда:

$$Q_{\text{необх}} = xQ_1 + yQ_2, \quad (4.19)$$

где x и y – кубометры кислорода, необходимые для реакции окисления монооксида углерода и водорода соответственно, а Q_1 и Q_2 – теплоты от этих реакций.

Считается, что реакции дожигания будут идти в соответствии с реакцией водяного газа:



$\lg K_p$ этой реакции при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ будет $0,28$.

Тогда можно выразить конечные объемы газов через x и y : $V_{\text{CO}_{\text{кон}}} = V_{\text{CO}_{\text{исх}}} - 2x$,
 $V_{\text{CO}_2_{\text{кон}}} = 2x$, $V_{\text{H}_2_{\text{кон}}} = V_{\text{H}_2_{\text{исх}}} - 2y$, $V_{\text{H}_2\text{O}_{\text{кон}}} = V_{\text{H}_2\text{O}_{\text{исх}}} + 2y$.

Тогда:

$$0,28 = \frac{2x(V_{\text{H}_2_{\text{исх}}} - 2y)}{(V_{\text{CO}_{\text{исх}}} - 2x)(V_{\text{H}_2\text{O}_{\text{исх}}} + 2y)} \quad (4.21)$$

Из уравнения (4.19):

$$y = (Q_{\text{необх}} - xQ_1) / Q_2 \quad (4.22)$$

Зная исходные объемы CO , CO_2 , H_2 , H_2O и решая уравнения (4.21) и (4.22) относительно x и y находим объем кислорода, необходимого для окисления CO и H_2 , а также конечный состав газа.

По результатам расчетов составляются материальный и тепловой балансы плавильной и восстановительной зон, а также общие балансы печи.

Предварительные расчеты показывают, что при переработке железосодержащих материалов на чугуна, площадь зоны восстановления должна соответствовать площади зоны плавления (в отличие от двухзонной печи Ванюкова). В этом случае можно существенно увеличить удельную производительность агрегата и снизить удельные расходы энергоносителей.

Принципиальные отличия двухзонной печи жидкофазного восстановления от печи Romelt и двухзонной печи Ванюкова:

- более высокая температура в рабочем пространстве печи;
- горение углерода угля и углеводородов в зоне плавления с $\alpha < 1$;
- максимально полное использование химического тепла отходящих газов в пространстве печи;
- другая организация газовых потоков в пространстве печи;
- оптимизация площадей зон плавления и восстановления.

4.2 Оценка экономической эффективности производства стали с использованием чугуна жидкофазного восстановления

При производстве чугуна в доменной печи к сырью предъявляются жесткие требования по содержанию серы и фосфора (в железорудной части шихты должно быть не более 0,2 % P, не более 0,3 % S). Без применения дополнительных мер по десульфурации чугуна содержание серы в нем может достигать 0,6 %. Для глубокой десульфурации применяют металлический магний. При расходе магния 0,7-1,0 кг/т чугуна достигается снижение содержания серы в конечном продукте до значений 0,003-0,005 %.

В настоящей работе было показано, что в окислительной зоне двухзонной печи жидкофазного восстановления возможно удаление до 99 % серы и около 90 % фосфора от их общего количества, попадающего в печь с шихтовыми материалами. Поскольку процессы в восстановительной зоне не отличаются от процессов, протекающих в печи Romelt, то можно ожидать, что в ней распределение этих элементов будет аналогично процессу Romelt, а именно дополнительное удаление 70 % фосфора и 90 % серы [49].

По методике, изложенной выше, был проведен расчет материального и теплового балансов, а также технологических показателей для двухзонной печи жидкофазного восстановления и по методике, изложенной в работах [49, 62], - для печи Romelt. В качестве исходного железорудного материала был взят красный шлак предприятия Уральский алюминиевый завод, химический состав которого указан в таблице 3.15.

Влажность красного шлама принималась на уровне 7 %. Принимали, что площади печи Romelt и двухзонной печи одинаковы и составляют 20 м² (в таком случае площади каждой зоны двухзонной печи составят 10 м²). Производительность обеих печей принимали равным 14 т чугуна/час, что при рабочем времени установки 320 дней/год составляет 108 тыс. т/год. Удельный расход дутья на нижние фурмы в каждой зоне – 600 м³/(м²·час), чистота технического кислорода – 95 %. Основность шлакового расплава – 0,7, пылевывос принят на уровне 3%, температура шлакового расплава – 1500 °С. Технический состав угля при влажности 10 % указан в таблице 4.3.

По результатам расчетов были получены составы чугунов, получаемых в Romelt и двухзонной печи (таблица 4.4), расходы компонентов шихты и энергоносителей и рассчитана примерная себестоимость производства чугуна в этих процессах (таблица 4.5).

Таблица 4.3 - Технический состав угля

Компонент	Содержание, %
C _{фикс}	85,0
Зола	11,0
Сера	0,4
Летучие	13,0
Состав летучих угля	
Компонент	Содержание, %
CO	5,0
CO ₂	2,5
H ₂	36,0
N ₂	1,5
CH ₄	55,0

Таблица 4.4 - Химический состав чугуна, получаемого в печи Romelt и в двухзонной печи жидкофазного восстановления

Компонент	Содержание, % (масс.)	
	Romelt	Двухзонная печь
Fe _{общ}	94,5	95,3
C	4,5	4,5
Si	0,02	0,13
Mn	0,03	0,04
S	0,06	0,005
P	0,1	0,01

Таблица 4.5 - Себестоимость производства чугуна в Romelt и двухзонной печи

Компонент	Стоимость единицы		Расход на тонну чугуна		Затраты на тонну чугуна			
	USD/т	руб/т	Romelt	Двухзонная печь	Romelt		Двухзонная печь	
					USD	руб	USD	руб
Руда	15	900	3300	3300	49,5	2970	49,5	2970
Флюс	13	780	500	500	6,5	390	6,5	390
Уголь	115	6900	1300	800	149,5	8970	92	5520
				м ³				
Кислород	70	4200	1500	800	105	6300	56	3360
	USD/кВт·ч			кВт·ч				
Электроэнергия	50	3000	200	200	10	600	10	600
Всего					320,50	19230	214	12840

Содержание серы и фосфора в чугуна, полученном в двухзонной печи, находится на уровне, когда нет необходимости в дополнительных операциях по дефосфорации и десульфурации, в отличие от печи Romelt (см. таблицу 4.4). Для снижения содержания серы в чугуна применяют металлический магний с расходом 0,7-1,0 кг/т чугуна. При стоимости металлического магния 5 USD/кг затраты на десульфурацию составят 3,5-5 USD/т или 805-1150 тыс. USD/год.

Сравнивая варианты технологии производства стали из различных материалов (с применением шихты, на 100 % состоящей из лома, заменой 40 % лома доменным чугуном, чугуном Romelt, чугуном двухзонной печи и окатышами) учитывали, что чугун, полученный в процессах жидкофазного восстановления, может быть залит в сталеплавильную печь в жидком виде, следовательно, на процесс производства стали из него потребуется примерно на 30 % меньше электроэнергии (см. таблицу 4.5). Себестоимость стали, полученной на шихте из 100 % лома, представлена в таблице 4.6. Стоимость чугуна, полученного в двухзонной печи оценивалась по трем вариантам (пессимистический (гарантированный), нормальный, оптимистический) (см. таблицу 4.7).

Принимая капитальные затраты на строительство печи Ромелт и двухзонной печи равными 30 млн руб, цену готового чугуна равной 12000 руб/т, а также зная себестоимость производства чугуна в этих двух агрегатах, можно оценить периоды окупаемости инвестиционных проектов по их строительству. Для печи Ромелт период окупаемости составил 2,5 года, для двухзонной печи – 1,5 года.

Таблица 4.6 - Себестоимость производства стали на шихте из 100 % лома

Статья затрат	Цена единицы	Норма на т. годн.	Затраты на т. годн.
	USD/т	кг	USD
Лом Ст. 3А	327	1133	370
Ферросплавы	1300	14	19
Добавочные материалы	105	73	8
Огнеупоры	2000	18	36
Итого электродов	5000	1,82	9
	USD/МВт·ч	кВт ч	
Энергоресурсы	50	490	24
Итого затрат:			466

Таблица 4.7 - Себестоимость производства стали различными вариантами

Себестоимость	100 % лом	60 % лома + 40 % окатышей	60 % лома + 40 % доменного чугуна	60 % лома + 40 % чугуна Romelt	60 % лома + 40 % чугуна двухзонной печи		
					408	422	437
					USD/ т чугуна	USD/ т чугуна	USD/ т чугуна
USD/т годного	467	477	454	456	408	422	437
руб/т годного	13997	14310	13630	13684	12236	12672	13108

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы был проанализирован большой объем литературных данных по поведению фосфора и серы в различных промышленных процессах и сформулирована актуальность, цели и задачи исследования. По результатам расчетов и экспериментов по изучению поведения фосфора и серы в оксидных расплавах можно сделать следующие выводы:

1. По результатам термодинамических расчетов с применением теории регулярных ионных растворов для кислых шлаков установлено, что при увеличении концентрации SiO_2 в растворе (снижении основности $B=\text{CaO}/\text{SiO}_2$), активность кальция уменьшается, и при основности около 1,1 (в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$) становится меньше активности SiO_2 . Таким образом, можно сделать вывод, что при значениях основности, при которых активность SiO_2 больше активности CaO , катионы кремния прочно связаны с катионами кальция, и катионов кальция не хватает для связывания катионов фосфора. Последние практически не связаны с катионами кремния и могут перемещаться на поверхность расплава и испаряться, т.к. температуры кипения P_2O_5 и P составляют 605 и 431 °С соответственно, что намного меньше температуры расплава. Расчет для системы $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ показал, что наличие в расплаве оксидов железа основность, при которой активность SiO_2 становится больше активности CaO , составляет меньшую величину, и равна $\approx 0,9$.

2. По экспериментальным данным рассчитаны величины кажущейся энергии активации процесса дефосфорации оксидных расплавов, содержащих оксиды железа: 140 кДж/моль с систематической ошибкой ± 56 кДж/моль, которая соизмерима с энергией активации диффузии фосфора в жидких шлаках, не содержащих оксиды железа: 190 кДж/моль по литературным данным. Это позволяет предполагать, что лимитирующей стадией процесса дефосфорации оксидных расплавов, содержащих оксиды железа, является диффузионный массоперенос фосфора в жидкой фазе. По результатам экспериментов, проведенных с различным объемом дутья (2 и 0,4 л/мин) было установлено, что при большей интенсивности продувки дефосфорация протекает полнее, что также свидетельствует о диффузионном массопереносе в жидкой фазе как о лимитирующей стадии процесса.

3. В результате экспериментов установлено, что степень удаления серы из оксидного расплава в газовую фазу при продувке смесью $\text{CO}+\text{CO}_2$ составляет 99 %. В металле, полученном в ходе эксперимента с введением в шихту в качестве железосодержащей части концентрата ОАО «Тулачермет», содержание фосфора и серы в чугуне составило соответственно 0,0065 и 0,0027 %, а общая степень дефосфорации и десульфурации 35 и 99,1 %.

4. Себестоимость производства стали с использованием чугуна двухзонной печи жидкофазного восстановления на 12-15 % ниже, чем при работе на шихте из 100 % лома или с использованием доменного чугуна или чугуна печи Romelt.

5. По результатам работы сформулированы рекомендации по технологическому осуществлению технологии двухзонной жидкофазной печи в соответствии с госконтрактом № 14.578.21.0065 от 20.10.2014 г.

6. Результаты работы использованы при разработке предложения по перспективному внедрению технологий внедоменного получения металла в условиях ОАО «Амурметалл».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данцис Я.Б., Ершов В.А., Жилов Г.М. и др. Электрохимические процессы химической технологии: Учеб. пособие для вузов. - под ред. В.А. Ершова. – Л. : Химия, 1984 г. – 464 с.: ил.
2. Ван Везер. Фосфор и его соединения. – Перевод с английского. – Издательство иностранной литературы, Москва, 1962 г.
3. Ершов В.А., Пименов С.Д. Электротермия фосфора. – СПб: Химия, 1996 г. – 248с.: ил.
4. Белов В.Н., Большакова А. П., Данцис Я.Б. и др. Технология фосфора. - под ред. Проф. В.А. Ершова и канд. техн. наук В.Н. Белова. – Л.: Химия, 1979 г. – 336 с., ил.
5. Гельд П.В., Есин О.А. Процессы высокотемпературного восстановления. - Гос. научно-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, Свердловское отд-ние, 1957 г. – 646 с.
6. Юдович Я.Э., Кергис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. - Екатеринбург: УрО РАН, 2005 г. – 648 с.
7. Фосфор в марганцевом сырье – проблема решаема / Сутырин Ю.Е. // Металлург. – 2002. - №7. - С. 31-35.
8. Постников Н.Н. Исследование процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом. В сб.: Исследования по прикладной химии. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1955 г. - с. 67-106.
9. Природа химической связи фосфора в мономинералогических разностях и концентратах марганцевых руд / Лякишев Н.П., Гладких В.А., Гасик М.И. // Металлы. – 1994. – № 6.– С. 3-11.
10. Thermodynamic measurement of Di-calcium Phosphate / Takashi Nagai // Metallurgical and materials transactions B. 2011. № 12B. С. 685–691. Англ.
11. A mass spectrometric study of the thermodynamic properties of oxide melts / Stolyarova V.L. // Glass Physics and Chemistry. 2001. Вып. 27. № 1. С. 3-15. Англ.
12. Куликов И. С. Термодинамика оксидов. – Справ. изд. – М.: Металлургия, 1986 г. – 344 с.
13. Способ обработки фосфатного сырья и установка для его осуществления / Пат. 2373141 Рос. Федерация.
14. Тарат Э. Я., Воробьев О. Г., Балабеков О. С. и др. Очистка газов в производстве фосфора и фосфорных удобрений. – Л.: Химия, 1979 г. – 208 с.: ил.

15. Effect of atmosphere and slag composition on the evolution of PH_3 gas during cooling of reducing dephosphorization slags / Jae Hong Shin, Joo Hyun Park // *ISI International*. 2013. Вып. 53. № 3. С. 385-387.
16. Дефосфорация высоколегированных расплавов с целью вовлечения в производство отходов металла и шлака с повышенным содержанием фосфора: дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.16.02: защищена 25.12.2008 / Зубков Юрий Юрьевич. – М., 2008. – 129 с.
17. Жучков В. И., Смирнов Л. А., Зайко В. П. и др. Технология марганцевых ферросплавов. Ч. 1. Высокоуглеродистый ферромарганец. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007 г. – 415 с.
18. Гасик М.И. Марганец. – М.: Metallurgy, 1992 г. - 608 с.
19. ГОСТ 805-95. Чугун передельный. Технические условия.
20. Вегман Е. Ф., Жеребин Б. Н., Похвиснев А. Н. Metallurgy чугуна. – Академкнига, 2004 г. – 774 с.
21. Исследование поведения фосфора в доменной печи с целью получения чугунов с пониженным содержанием примесных элементов: дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.16.02: защищена 29.10.2009 / Полулях Лариса Алексеевна. – М., 2009. – 147 с.
22. Васютинский Н. А. Metallurgical slags. – К.: Техника, 1990 г. – 152 с.
23. 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 г. – 318 с.
24. Туркдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов; пер. с англ. яз. – М.: Metallurgy, 1985 г. – 344 с.: ил.
25. Поволоцкий Д. Я., Рощин В. Е., Рысс М. А. и др. Электrometallurgy стали и ферросплавов: Учебник для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Metallurgy, 1974 г. – 586 с.
26. A material flow analysis of phosphorus in Japan. The iron and steel industry as a major phosphorus source / Kazuyo Matsubae-Yokoyama, Hironari Kubo, Kenichi Nakajima Tetsuya Nagasaka // *Journal of Industrial Ecology*. 2009. Вып. 13. № 5. С. 687-705.
27. Phosphorus partition between liquid steel and $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ slag containing low FeO / Somnat Basu, Ashok Kumar Lahiri, and Seshadri Seetharaman // *Metallurgical and materials transactions B*. 2007. Вып. 38B. № 3. С. 357-366.
28. Термодинамика процессов дефосфорации / Островский О. И., Григорян В. А. // *Известия вузов. Черная металлургия*. 1988 . № 11. С. 1-15.

29. 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.
30. Phosphorus distribution ratios between CaO-SiO₂-FeO slags and carbon-saturated Iron at 1573 / Jeoungkiu I. M., Kazuki Morita, Nobuo Sano // ISIJ International. 1996. Вып. 36. № 5. С. 517-521.
31. Thermodynamics of Phosphorus in the MnO-SiO₂-FeO System / Yoshinao Kobayashi, Naotsugu Yoshida, Kotobu Nagai // ISIJ International. 2004. Вып. 44. № 1. С. 21-26.
32. Mathematical expression of slag-metal reactions in steelmaking process by quadratic formalism based on the regular solution model / Shiro Ban-Ya // ISIJ International. 1993. Вып. 33. № 1. С. 2-11.
33. Production of low phosphorus steels from high phosphorus Indian hot metal: Experience at Tata Steel // T. Mukherjee, Amit Chatterjee // Bull. Mater. Sci. 1996. Вып. 19. № 6. С. 893-903.
34. X-ray observation of phosphorus vaporisation from steelmaking slag and suppression method of phosphorus reversion in liquid iron / Min-Oh Suk, Sung-Koo Jo, Seon-Hyo Kim, Kae-Young Lee, Jong-Min Park // Metallurgical and materials transactions B. 2006. № 37 B. С. 99-107.
35. Dephosphorisation of Fe-C-P alloy at 1 623 K by potassium ferrite / Yasushi SASAKI, Kazunobu Taketa, Kuniyoshi Ishii // ISIJ International. 2001. Вып. 41. № 11. С. 1411-1413.
36. Dissolution Behavior of Nutrition Elements from Steelmaking Slag into Seawater // Takayuki FUTATSUKA, Kiyoteru SHITOGIDEN, Takahiro MIKI, Tetsuya NAGASAKA, Mitsutaka HINO // ISIJ International. 2004. Вып. 44. № 4. С. 753-761.
37. Separation and recovery of phosphorus from steelmaking slags with the aid of a strong magnetic field / Kazuyo Yokoyama, Hironari Kubo, Kazuhiro Mori, Hidehiko Okada, Shuji Takeuchi, Tetsuya Nagasaka // ISIJ International. 2007. Вып. 47. № 10. С. 1541-1548.
38. Method for reclaiming iron and phosphorus from steelmaking slag / Пат. WO201074309.
39. Effect of atmosphere and slag composition on the evolution of PH₃ gas during cooling of reducing dephosphorization slags / Jae Hong Shin, Joo Hyun Park // ISIJ International. 2013. Вып. 53. № 3. С. 385-387.
40. Теоретическое и экспериментальное изучение удаления фосфора из нержавеющей стали при минимальных потерях легирующих: дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.16.02 / Макушин Виктор Николаевич. – М., 1995. – 135 с.
41. Phosphorus partition in dephosphorisation slag occurring with crystallization at initial stage of solidification / Pham Khanh Son, Yoshiaki Kashiwaya // ISIJ International. 2008. Вып. 48. № 9. С. 1165-1174.

42. Distribution of P_2O_5 between solid dicalcium silicate and liquid phases in $CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ system / Ken-ichi Shimauchi, Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata // ISIJ International. 2009. Вып. 49. № 45. С. 505-511.
43. Mechanism of dephosphorization with $CaO-SiO_2-FeO$ slags containing mesoscopic scale $2CaO \cdot SiO_2$ particles / ISIJ International. 2006. Вып. 46. № 2. С. 188-194.
44. The importance of dicalcium-silicate on hot metal dephosphorization reaction / Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata, Ken-ichi Shimauchi and Shin-ya Saito // Revue de Métallurgie. 2008. Вып. 105. № 5. С. 263-271.
45. Distribution of P_2O_5 between solid solution of $2CaO-SiO_2-3CaO-P_2O_5$ and liquid phase / Farshid Pahlevani, S. Kitamura, H. Shibata, N. Maruoka // ISIJ International. 2010. Вып. 50. № 6. С. 822-829.
46. Recovery of Phosphorus from Dephosphorization Slag Produced by Duplex High Phosphorus Hot Metal Refining / Jiang Diao, Bing Xie, Yonghong Wang and Xu Guo // ISIJ International. 2012. Вып. 52. № 6. С. 955-959.
47. Concentrating of vanadium oxide in vanadium rich phase(s) by addition of SiO_2 in converter slag / L. Yu, Y. C. Dong, G. Z. Ye and S. Du // ISIJ International. 2007. Вып. 34. № 2. С. 131-137.
48. Юсфин Ю. С., Пашков Н. Ф. *Металлургия железа: учебник для вузов.* – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007 г. – 464 с.: ил.
49. Роменец В. А., Валавин В. С., Усачев А. Б. и др. *Процесс Ромелт.* – М.: МИСиС, Издательский дом «Руда и металлы», 2005 г. – 400 с.
50. Поведение фосфора в процессе жидкофазного восстановления / Гугля В. Г., Подолин С. А. // Известия вузов. Черная металлургия. 2001. № 3. С. 5-9.
51. Гугля В. Г., Роменец В. А., Усачев А. Б., Подолин С. А. – В кн.: Труды второго конгресса сталеплавильщиков // Ин-т «Черметинформация», 1994. С. 192-194.
52. Бигеев А. И. *Металлургия стали.* – Челябинск: Металлургия, Челяб. отд., 1988 г. – 480 с.
53. HIs melt - Meeting the High Quality Metallics Challenge / Tara Goldsworthy, Carolyn McCarthy // SEASIS 2001 – “Challenges for the Asian Steel Industry in the New Era”. 2001.
54. HIs melt - The Alternative Ironmaking Technology / P. D. Burke, S. Gull / Smelting reduction for ironmaking. 2002.
55. Прямое получение железа и бездоменная металлургия чугуна в XXI веке / Курунов И. Ф. // Металлург. 2010. № 6. С. 27-32.

56. Zhang, Fu-ming. Progress of Rotary Hearth Furnace Reduction Technology //The 5th Int. Congr. of the Science and Technology of Ironmaking (October 20–22, 2009. Shanghai, China). Proc. 2009. – Vol. 1. – P. 1347–1352.

57. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2 / Пол общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с., ил.

58. ГОСТ 380-2005. Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки.

59. Л. Н. Белянчиков, Д. И. Бородин, В. С. Валавин и др. Сталь на рубеже столетий. Колл. фвторов. Под научной редакцией Ю. С. Карабасова. – М.: МИСиС, 2001 – 664 с.

60. Нестеренко Л. Л. Химия твердых горючих ископаемых. – Харьков : Изд-во ХГУ, 1960. – 371 с.

61. В. Г. Гугля, С. А. Подолин, А. Б. Усачев Анализ интенсивности перемешивания фаз в процессе жидкофазного восстановления. Изв. вузов. Черная металлургия. № 7. 2001. С. 8-13.

62. А. В. Баласанов, В. Е. Лехерзак, В. А. Роменец, А. Б. Усачев Газификация угля в шлаковом расплаве. – ин-т «Стальпроект», 2008. – 288 с.

63. Падерин С. Н., Филиппов В. В. Теория и расчеты металлургических систем и процессов. – М.: МИСиС, 2002 г. – 334 с.

64. Кожеуров В. А. Термодинамика металлургических шлаков. – Свердловск: Металлургиздат, 1955 г. 163 с.

65. Зайцев А. И., Могутнов Б. М., Шахпазов Е. А. Физическая химия металлургических шлаков. – М.: Интерконтакт наука, 2008 г. – 351 с.

66. Анфилогов В. Н., Быков В. Н., Осипов А. А. Силикатные расплавы. – Ин-т минералогии УрО РАН. – М.: Наука, 2005 г. – 357 с.

67. Михайлов Г. Г., Антоненко В. И. Термодинамика металлургических шлаков: учеб. пособие. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2013 г. – 173 с.

68. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. – Изд. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1969 г. – 822 с.

69. Атлас шлаков. Справ. изд. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1985. 208 с.

70. A coupled experimental study and thermodynamic modeling of the $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ system / Miftaur Rahman, Pierre Hudon, In-Ho Jung / Metallurgical and material transactions B. Vol. 44B. P. 837-852. 2013.

71. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. Перевод с английского П.П. Арсентьева. «Металлургия». 1965 г.

72. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. – Перевод с английского Ю.А. Данилова и В.В. Белого. – М.: Мир, 2002. – 461 с., ил.
73. ГОСТ 9428-73. Реактивы. Кремний (IV) оксид. Технические условия.
74. ГОСТ 9293-74. Азот газообразный и жидкий. Технические условия.
75. ГОСТ 10157-79. Аргон газообразный и жидкий. Технические условия.
76. ГОСТ 8050-85. Двуокись углерода газообразная и жидкая. Технические условия.
77. ГОСТ 4173-77. Железа окись. Технические условия.
78. Туркдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов; пер. с англ. яз. – М.: Металлургия, 1985 г. – 344 с.
79. Расчеты металлургических процессов на ЭВМ: Учебное пособие для вузов / Рыжонков Д. И., Падерин С. Н., Серов Г. В. и др. – М.: Металлургия, 1987. – 231 с.
80. Физическая химия. В 2 кн. Кн.2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учеб. для вузов / Краснов К. С., Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др.; Под ред. К. С. Краснова – 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
81. The kinetics of dephosphorization of carbon-saturated iron using an oxidizing slag / Monaghan B. J., Pomfret R.J., Coley K.S. // Metallurgical and material transactions B. 1998. Vol. 29B. P. 111-118.
82. Теория пирометаллургических процессов: Учебник для вузов. А. В. Ванюков, В. Я. Зайцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1993. – 384 с.
83. Франк-Каменецкий Д. А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике: Учебник-монография. 4-е изд. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. – 408 с.
84. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. - Изд-во "Металлургия", 1969 г. 252 с.
85. Representation of Dephosphorization Ability for CaO-Containing Slags Based on the Ion and Molecule Coexistence Theory / Peng-cheng Li, Jian-liang Zhang / ISIJ International. 2014. Vol. 54. №3. P. 567-577.
86. HSC Chemistry[®] 6.0 Chemical Reaction and Equilibrium Softwar with Extensive Thermochemical Database and Flowsheet Simulation.
87. Исследование процессов рафинирования сплавов хрома при помощи газовой и шлаковой обработки: дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.16.02: защищена 24.05.2012 / Дубачев Андрей Вячеславович. – М, 2012. – 169 с.
88. Процессы дефосфорации при производстве хромосодержащих ферросплавов: дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.16.02: защищена 06.02.1997 / Ракитин Дмитрий Игоревич. – М., 1996. – 163 с.

Пример расчета активностей и коэффициентов активностей компонентов оксидного расплава

Расчет активностей и коэффициентов активностей компонентов оксидного расплава по методике [63]

Основность $B=1,2$

Компонент	% масс.	Мольные доли	RTln γ	γ	a	RTln γ	γ	a
			Без полимеризации			С учетом полимеризации		
SiO ₂	40,00	0,376	-35515,83	0,0898	0,0337	-26542,28	0,1651	0,0620
AlO _{1,5}	5,00	0,055	-80,59	0,9945	0,0550	-5483,46	0,6892	0,0381
CaO	47,71	0,480	-13616,13	0,3969	0,1906	-22244,18	0,2210	0,1061
MgO	5,00	0,070	-36637,49	0,0832	0,0059	-41476,76	0,0599	0,0042
PO _{2,5}	2,29	0,018	-69913,83	0,0087	0,0002	-75316,69	0,0060	1,10E-04
Всего	100,00	1,000						

Основность $B=1,1$

Компонент	% масс.	Мольные доли	RTln γ	γ	a	RTln γ	γ	a
			Без полимеризации			С учетом полимеризации		
SiO ₂	41,710	0,392	-33587,06	0,1023	0,0401	-21826,42	0,2273	0,0892
AlO _{1,5}	5,000	0,055	1624,64	1,1166	0,0618	-5968,41	0,6669	0,0369
CaO	46,000	0,464	-14994,00	0,3614	0,1676	-25418,20	0,1781	0,0826
MgO	5,000	0,071	-40167,26	0,0655	0,0046	-46673,28	0,0421	0,0030
PO _{2,5}	2,290	0,018	-66284,59	0,0111	0,0002	-73877,64	0,0066	1,21E-04
Всего	100,000	1,000						

Основность $B=1,0$

Компонент	% масс.	Мольные доли	RTln γ	γ	a	RTln γ	γ	a
			Без полимеризации			С учетом полимеризации		
SiO ₂	43,860	0,413	-31233,80	0,1200	0,0496	-16480,64	0,3267	0,1350
AlO _{1,5}	5,000	0,055	3696,12	1,2851	0,0712	-6690,34	0,6350	0,0352
CaO	43,850	0,443	-16809,00	0,3195	0,1414	-29345,20	0,1365	0,0604
MgO	5,000	0,071	-44694,90	0,0481	0,0034	-53091,74	0,0272	0,0019
PO _{2,5}	2,290	0,018	-61787,75	0,0151	0,0003	-72174,21	0,0075	1,36E-04
Всего	100,000	1,000						

Основность В=0,9

Компонент	% масс.	Мольные доли	RTln γ	γ	a	RTln γ	γ	a
			Без полимеризации			С учетом полимеризации		
SiO ₂	46,110	0,435	-28857,46	0,1411	0,0614	-11553,44	0,4565	0,1986
AlO _{1,5}	5,000	0,055	5776,70	1,4800	0,0821	-7546,09	0,5992	0,0333
CaO	41,600	0,420	-18807,74	0,2790	0,1173	-33343,48	0,1040	0,0437
MgO	5,000	0,071	-49540,87	0,0347	0,0025	-59635,42	0,0175	0,0012
PO _{2,5}	2,290	0,018	-57161,49	0,0207	0,0004	-70484,28	0,0084	1,53E-04
Всего	100,000	1,000						

Основность В=0,8

Компонент	% масс.	Мольные доли	RTln γ	γ	a	RTln γ	γ	a
			Без полимеризации			С учетом полимеризации		
SiO ₂	48,710	0,460	-26222,59	0,1687	0,0776	-6666,73	0,6360	0,2928
AlO _{1,5}	5,000	0,056	8068,68	1,7292	0,0961	-8612,78	0,5573	0,0310
CaO	39,000	0,395	-21245,05	0,2365	0,0934	-37769,36	0,0770	0,0304
MgO	5,000	0,071	-55279,08	0,0235	0,0017	-66922,99	0,0107	0,0008
PO _{2,5}	2,290	0,018	-51918,19	0,0295	0,0005	-68599,65	0,0095	1,74E-04
Всего	100,000	1,000						

Основность В=0,7

Компонент	% масс.	Мольные доли	RTln γ	γ	a	RTln γ	γ	a
			Без полимеризации			С учетом полимеризации		
SiO ₂	51,710	0,490	-23332,02	0,2052	0,1005	-2037,69	0,8708	0,4264
AlO _{1,5}	5,000	0,056	10562,11	2,0480	0,1141	-9871,19	0,5117	0,0285
CaO	36,000	0,365	-24229,18	0,1931	0,0705	-42537,23	0,0557	0,0204
MgO	5,000	0,071	-62086,37	0,0148	0,0011	-74885,45	0,0062	0,0004
PO _{2,5}	2,290	0,018	-46006,51	0,0440	0,0008	-66439,80	0,0110	2,02E-04
Всего	100,000	1,000						

Основность В=0,6

Компонент	% масс.	Мольные доли	RTln γ	γ	a	RTln γ	γ	a
			Без полимеризации			С учетом полимеризации		
SiO ₂	54,710	0,519	-20603,76	0,2470	0,1282	1588,58	1,1138	0,5782
AlO _{1,5}	5,000	0,056	12891,62	2,3988	0,1339	-11067,93	0,4718	0,0263
CaO	33,000	0,336	-27399,51	0,1557	0,0522	-46846,03	0,0416	0,0140
MgO	5,000	0,071	-69095,40	0,0092	0,0007	-82272,41	0,0038	0,0003
PO _{2,5}	2,290	0,018	-40244,83	0,0651	0,0012	-64204,38	0,0128	2,35E-04
Всего	100,000	1,000						

Основность В=0,5

Компонент	% масс.	Мольные доли	RTln γ	γ	a	RTln γ	γ	a
			Без полимеризации			С учетом полимеризации		
SiO ₂	58,510	0,557	-17384,17	0,3073	0,1711	4874,80	1,3922	0,7749
AlO _{1,5}	5,000	0,056	15603,77	2,8837	0,1614	-12342,17	0,4327	0,0242
CaO	29,200	0,298	-31685,99	0,1164	0,0346	-51484,00	0,0304	0,0090
MgO	5,000	0,071	-78266,71	0,0049	0,0004	-90639,89	0,0021	0,0002
PO _{2,5}	2,290	0,018	-33165,18	0,1053	0,0019	-61111,13	0,0158	2,91E-04
Всего	100,000	1,000						

Основность В=0,4

Компонент	% масс.	Мольные доли	RTln γ	γ	a	RTln γ	γ	a
			Без полимеризации			С учетом полимеризации		
SiO ₂	62,710	0,598	-14137,61	0,3831	0,2292	7006,68	1,6089	0,9626
AlO _{1,5}	5,000	0,056	18286,44	3,4595	0,1942	-13206,55	0,4081	0,0229
CaO	25,000	0,256	-36780,84	0,0824	0,0211	-55302,83	0,0234	0,0060
MgO	5,000	0,072	-88790,01	0,0024	0,0002	-98356,92	0,0013	0,0001
PO _{2,5}	2,290	0,018	-25628,97	0,1756	0,0032	-57121,96	0,0207	3,82E-04
Всего	100,000	1,000						

Расчет активностей и коэффициентов активностей компонентов оксидного расплава с учетом полимеризации по методике [67] для системы CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-P₂O₅

Основность $V=1,2$

Компонент	% масс.	Число молей в 100 г шлака	Число молей катиона	Ионная доля катиона	Число молей аниона	Ионная доля аниона	Активность
SiO ₂	40,00	0,6667	0,6667	0,3501	1,3333	0,4821	0,0120
AlO _{1,5}	5,00	0,0980	0,1961	0,1030	0,2941	0,1063	0,0084
CaO	47,71	0,8520	0,8520	0,4474	0,8520	0,3080	0,0592
MgO	5,00	0,1250	0,1250	0,0656	0,1250	0,0452	0,0067
PO _{2,5}	2,29	0,0323	0,0645	0,0339	0,1613	0,0583	4,45E-05
Всего	100,000	1,7739	1,9042	1,0000	2,7657	1,0000	

Основность $V=1,1$

Компонент	% масс.	Число молей в 100 г шлака	Число молей катиона	Ионная доля катиона	Число молей аниона	Ионная доля аниона	Активность
SiO ₂	41,71	0,6952	0,6952	0,3655	1,3903	0,4979	0,0191
AlO _{1,5}	5,00	0,0980	0,1961	0,1031	0,2941	0,1053	0,0080
CaO	46,00	0,8214	0,8214	0,4318	0,8214	0,2942	0,0438
MgO	5,00	0,1250	0,1250	0,0657	0,1250	0,0448	0,0046
PO _{2,5}	2,29	0,0323	0,0645	0,0339	0,1613	0,0578	4,13E-05
Всего	100,000	1,7719	1,9022	1,0000	2,7921	1,0000	

Основность $V=1,0$

Компонент	% масс.	Число молей в 100 г шлака	Число молей катиона	Ионная доля катиона	Число молей аниона	Ионная доля аниона	Активность
SiO ₂	43,86	0,7310	0,7310	0,3848	1,4620	0,5174	0,0329
AlO _{1,5}	5,00	0,0980	0,1961	0,1032	0,2941	0,1041	0,0074
CaO	43,85	0,7830	0,7830	0,4122	0,7830	0,2771	0,0299
MgO	5,00	0,1250	0,1250	0,0658	0,1250	0,0442	0,0028
PO _{2,5}	2,29	0,0323	0,0645	0,0340	0,1613	0,0571	3,76E-05
Всего	100,000	1,7693	1,8996	1,0000	2,8254	1,0000	

Основность $B=0,9$

Компонент	% масс.	Число молей в 100 г шлака	Число молей катиона	Ионная доля катиона	Число молей аниона	Ионная доля аниона	Активность
SiO ₂	46,11	0,7685	0,7685	0,4051	1,5370	0,5374	0,0553
AlO _{1,5}	5,00	0,0980	0,1961	0,1034	0,2941	0,1028	0,0068
CaO	41,60	0,7429	0,7429	0,3916	0,7429	0,2597	0,0200
MgO	5,00	0,1250	0,1250	0,0659	0,1250	0,0437	0,0018
PO _{2,5}	2,29	0,0323	0,0645	0,0340	0,1613	0,0564	3,41E-05
Всего	100,000	1,7666	1,8969	1,0000	2,8602	1,0000	

Основность $B=0,8$

Компонент	% масс.	Число молей в 100 г шлака	Число молей катиона	Ионная доля катиона	Число молей аниона	Ионная доля аниона	Активность
SiO ₂	48,71	0,8118	0,8118	0,4287	1,6237	0,5598	0,0948
AlO _{1,5}	5,00	0,0980	0,1961	0,1035	0,2941	0,1014	0,0062
CaO	39,00	0,6964	0,6964	0,3677	0,6964	0,2401	0,0126
MgO	5,00	0,1250	0,1250	0,0660	0,1250	0,0431	0,0010
PO _{2,5}	2,29	0,0323	0,0645	0,0341	0,1613	0,0556	3,07E-05
Всего	100,000	1,7636	1,8938	1,0000	2,9005	1,0000	

Основность $B=0,7$

Компонент	% масс.	Число молей в 100 г шлака	Число молей катиона	Ионная доля катиона	Число молей аниона	Ионная доля аниона	Активность
SiO ₂	51,71	0,8618	0,8618	0,4559	1,7237	0,5849	0,1637
AlO _{1,5}	5,00	0,0980	0,1961	0,1037	0,2941	0,0998	0,0055
CaO	36,00	0,6429	0,6429	0,3401	0,6429	0,2181	0,0075
MgO	5,00	0,1250	0,1250	0,0661	0,1250	0,0424	0,0006
PO _{2,5}	2,29	0,0323	0,0645	0,0341	0,1613	0,0547	2,76E-05
Всего	100,000	1,7600	1,8903	1,0000	2,9469	1,0000	

Основность $B=0,6$

Компонент	% масс.	Число молей в 100 г шлака	Число молей катиона	Ионная доля катиона	Число молей аниона	Ионная доля аниона	Активность
SiO ₂	54,71	0,9118	0,9118	0,4833	1,8237	0,6092	0,2618
AlO _{1,5}	5,00	0,0980	0,1961	0,1039	0,2941	0,0983	0,0048
CaO	33,00	0,5893	0,5893	0,3123	0,5893	0,1969	0,0044
MgO	5,00	0,1250	0,1250	0,0663	0,1250	0,0418	0,0003
PO _{2,5}	2,29	0,0323	0,0645	0,0342	0,1613	0,0539	2,52E-05
Всего	100,000	1,7564	1,8867	1,0000	2,9933	1,0000	

Основность $B=0,5$

Компонент	% масс.	Число молей в 100 г шлака	Число молей катиона	Ионная доля катиона	Число молей аниона	Ионная доля аниона	Активность
SiO ₂	58,51	0,9752	0,9752	0,5181	1,9503	0,6390	0,4281
AlO _{1,5}	5,00	0,0980	0,1961	0,1042	0,2941	0,0964	0,0042
CaO	29,20	0,5214	0,5214	0,2770	0,5214	0,1708	0,0024
MgO	5,00	0,1250	0,1250	0,0664	0,1250	0,0410	0,0002
PO _{2,5}	2,29	0,0323	0,0645	0,0343	0,1613	0,0528	2,32E-05
Всего	100,000	1,7519	1,8822	1,0000	3,0521	1,0000	

Основность $B=0,4$

Компонент	% масс.	Число молей в 100 г шлака	Число молей катиона	Ионная доля катиона	Число молей аниона	Ионная доля аниона	Активность
SiO ₂	62,71	1,0452	1,0452	0,5568	2,0903	0,6706	0,6521
AlO _{1,5}	5,00	0,0980	0,1961	0,1045	0,2941	0,0944	0,0036
CaO	25,00	0,4464	0,4464	0,2378	0,4464	0,1432	0,0012
MgO	5,00	0,1250	0,1250	0,0666	0,1250	0,0401	0,0001
PO _{2,5}	2,29	0,0323	0,0645	0,0344	0,1613	0,0517	2,25E-05
Всего	100,000	1,7469	1,8772	1,0000	3,1171	1,0000	

Образцы шлакового расплава различного состава



Рисунок Б1 - Образец шлакового расплава состава, % масс.: 50 – SiO₂, 33 – CaO, 4,9 – MgO, 4,4 Al₂O₃, 2,29 P₂O₅ после расплавления при T=1500 °C, продувке Ar в течение 20 мин, основность B=0,7



Рисунок Б2 - Образец шлакового расплава состава, % масс.: 58,6 – SiO₂, 27,1 – CaO, 4,0 – MgO, 3,6 Al₂O₃, 2,29 P₂O₅ после расплавления при T=1500 °C, продувке N₂ в течение 20 мин, основность B=0,5



Рисунок Б3 - Образцы шлакового расплава после расплавления при T=1500 °C и выдержке в течение 40 мин состава, % масс.: а) 51,4 – SiO₂, 32,0 – CaO, 4,7 – MgO, 4,2 Al₂O₃, 2,29 P₂O₅; б) 60,1 – SiO₂, 26,0 – CaO, 3,9 – MgO, 3,4 Al₂O₃, 2,29 P₂O₅; в) 70,9 – SiO₂, 18,5 – CaO, 2,7 – MgO, 2,4 Al₂O₃, 2,29 P₂O₅



Рисунок Б4 - Образец шлакового расплава состава, % масс.: 39,7 – SiO₂, 26,3 – CaO, 3,9 – MgO, 3,5 Al₂O₃, 20 Fe₂O₃, 2,29 P₂O₅ после расплавления при T=1500 °С, продувке Ar в течение 20 мин, основность B=0,7



Рисунок Б5 - Образец шлакового расплава состава, % масс.: 46,6 – SiO₂, 21,5 – CaO, 3,2 – MgO, 2,8 Al₂O₃, 20 Fe₂O₃, 2,29 P₂O₅ после расплавления при T=1500 °С, выдержке в течение 30 мин, основность B=0,5

Результаты мессбауэровской спектроскопии образцов расплава

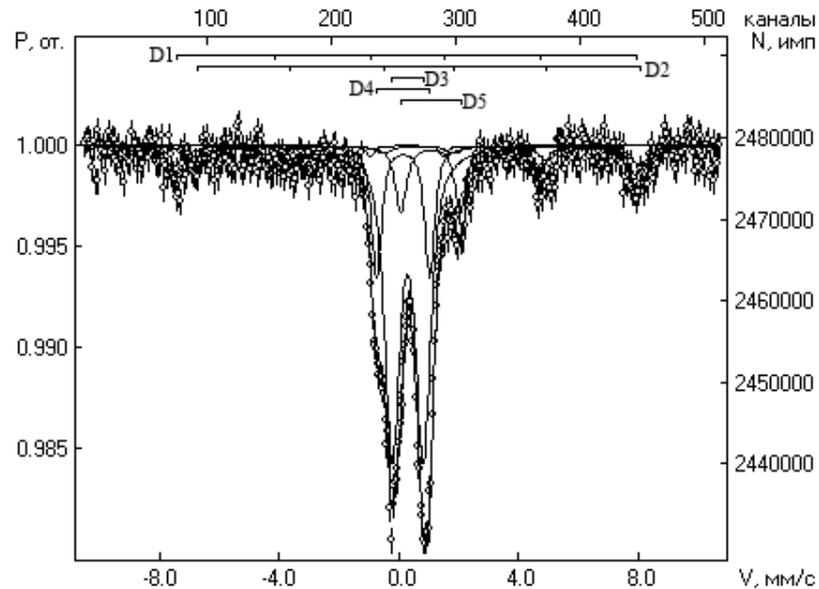


Рисунок В1 - Результаты мессбауэровской спектроскопии образца доменного шлака ОАО "Тулачермет"

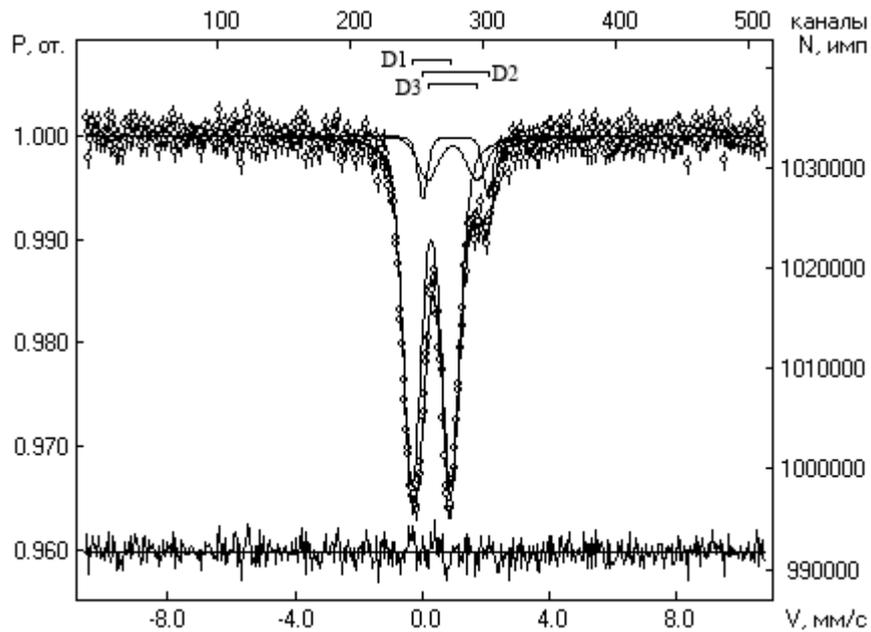


Рисунок В2 - Результаты мессбауэровской спектроскопии образца шлакового расплава после продувки аргоном в течение 20 мин при $T=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, основность $B=0,7$. Содержание, % масс.: D1 – 80,01 Fe^{3+} ; D2 – 8,16 Fe^{2+} ; D3 - 11,82 Fe^{2+}

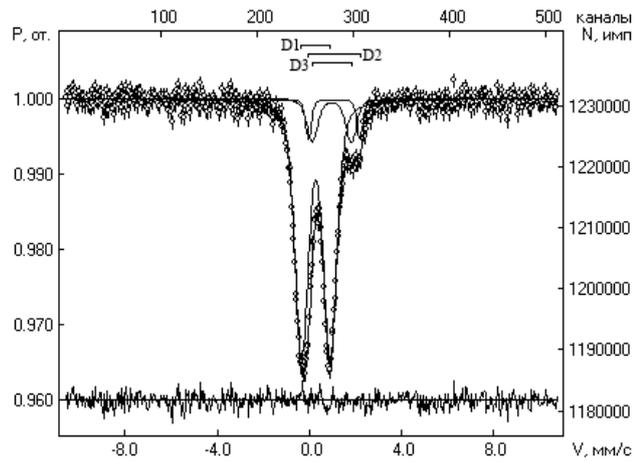


Рисунок В3 - Результаты мессбауэровской спектроскопии образца шлакового расплава после выдержки в течение 30 мин без продувки при $T=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, основность $B=0,5$. Содержание, % масс.: D1 – $82,45\text{ Fe}^{3+}$; D2 – $6,02\text{ Fe}^{2+}$; D3 - $11,53\text{ Fe}^{2+}$

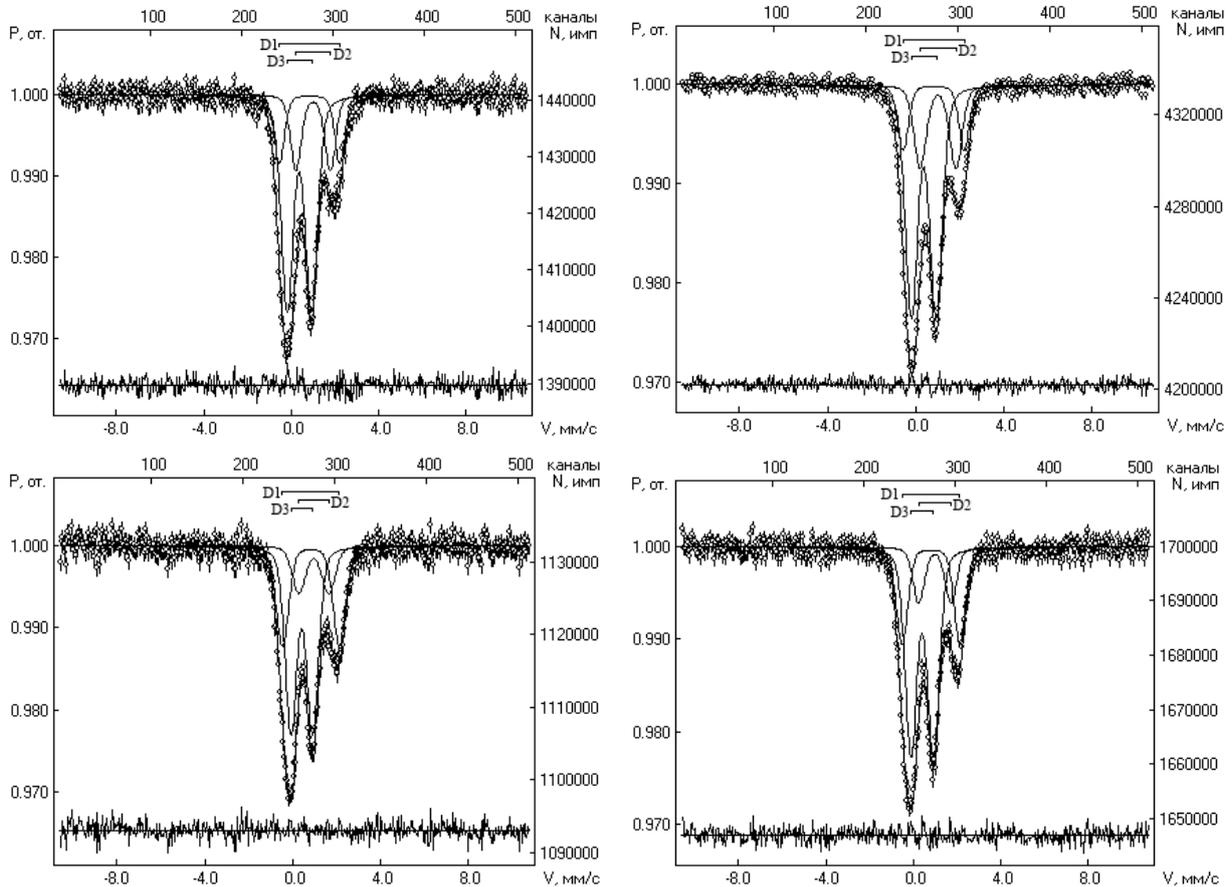


Рисунок В4 - Результаты мессбауэровской спектроскопии образца шлакового расплава после продувки смесью $90\%\text{CO}+10\%\text{CO}_2$ при $T=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и основности $B=0,3$ в течение, мин: а – 5, б – 10, в – 15, г – 20. Содержание, % масс.: а: D1 – $17,16\text{ Fe}^{2+}$; D2 – $20,15\text{ Fe}^{2+}$; D3 - $62,69\text{ Fe}^{3+}$; б: D1 – $15,45\text{ Fe}^{2+}$; D2 – $22,77\text{ Fe}^{2+}$; D3 - $61,78\text{ Fe}^{3+}$; в: D1 – $26,61\text{ Fe}^{2+}$; D2 – $15,31\text{ Fe}^{2+}$; D3 - $58,07\text{ Fe}^{3+}$; г: D1 – $30,72\text{ Fe}^{2+}$; D2 – $15,62\text{ Fe}^{2+}$; D3 - $53,66\text{ Fe}^{3+}$

Химический состав образцов расплава, полученных в ходе экспериментов по изучению поведения фосфора и серы в железистых оксидных расплавах

В экспериментах по изучению кинетических характеристик процесса дефосфорации оксидных железистых расплавов пробы отбирались с интервалом в 5 минут.

Таблица Г1 Химический состав образцов расплава, полученных в ходе экспериментов по изучению поведения фосфора и серы в железистых оксидных расплавах различного состава, %.

Номер пробы	P	S	C	K	Na	Fe
Основность В=0,3, Т=1450 °С						
1	0,97	0,022	0,07	0,23	0,17	12,30
2	1	0,011	0,26	0,23	0,17	13,2
3	0,94	0,011	0,11	0,22	0,17	12,1
4	0,92	0,011	0,13	0,22	0,17	11,8
5	0,92	0,012	0,09	0,22	0,17	11,6
Основность В=0,3, Т=1550 °С						
1	0,92	0,0083	0,051	0,27	0,16	11,6
2	0,95	-	-	0,24	0,17	12,0
3	0,9	-	-	0,28	0,17	11,0
Основность В=0,3, Т=1500 °С						
1	0,91	0,011	0,008	0,23	0,2	12,7
2	0,92	0,012	0,01	0,22	0,21	13,0
3	0,91	0,011	0,01	0,21	0,2	12,6
4	0,90	0,01	0,01	0,21	0,2	12,7
Основность В=0,5, Т=1450 °С						
1	0,89	-	-	0,34	0,21	12,50
2	0,84	-	-	0,4	0,21	11,4
3	0,78	-	-	0,43	0,23	10,1
Основность В=0,5, Т=1500 °С						
1	0,9	0,01	0,17	0,31	-	11,8
2	0,84	0,01	0,01	0,33	-	11,3
3	0,76	0,01	0,01	0,34	-	10,2
Основность В=0,7, Т=1550 °С						
1	0,98	0,011	0,02	0,35	0,25	12,40
2	0,9	0,0095	0,05	0,38	0,025	11,4
3	0,87	0,0074	0,01	0,36	0,025	10,8
4	0,83	0,0085	0,03	0,37	0,25	10,5
5	0,8	0,0084	0,4	0,38	0,24	10,20

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2541239

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ
МАТЕРИАЛОВ В ДВУХЗОННОЙ ПЕЧИ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013135552

Приоритет изобретения 30 июля 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 24 декабря 2014 г.

Срок действия патента истекает 30 июля 2033 г.

*Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Л.Л. Курий



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2542050

СПОСОБ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013135554

Приоритет изобретения 30 июля 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 19 января 2015 г.

Срок действия патента истекает 30 июля 2033 г.

Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий



Исх. № 1-8/22
24.04.2015г.

Для предоставления
в диссертационный совет
Д212.132.02

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационного исследования
Краснянской Ирины Алексеевны

Результаты исследований Краснянской Ирины Алексеевны, полученные в диссертационной работе, выполненной в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»» в период с 2010 по 2015 г., имеют практическое значение для предприятия «Электрометаллургический завод Открытое акционерное общество «Амурметалл»».

К наиболее существенным результатам исследования относится обоснование выбора двухстадийной схемы при производства металла из первородных руд бездоменными методами, при которой рудные материалы расплавляются при исходной низкой основности без введения восстановителей и шлакообразующих добавок, а затем вводится восстановитель для получения металла и наводится рафинировочный шлак. При такой схеме производства на первом этапе осуществляется предварительное рафинирование оксидного расплава от серы и фосфора за счет перевода этих компонентов в газовую фазу, а на втором этапе осуществляется дополнительное рафинирование металла за счет перевода серы и фосфора в шлак. Таким образом общая степень дефосфорации и

дусульфурации протекает полнее, чем при реализации схемы, где удаление серы и фосфора обеспечивается только за счет обработки шлаком. Кроме того, в диссертационном исследовании приведена оценка и методика оценки, при котором возможен указанный механизм предварительной дефосфорации оксидного расплава через перевод фосфора в газ (по результатам расчетов и проведенных экспериментов отношение CaO/SiO_2 не должно превышать 0,9, оптимальным является отношение 0,5).

С учетом сложившейся ситуации на мировом рынке ОАО «Амурметалл», являющийся единственным производителем металлопродукции на Российском Дальнем Востоке, ведет поиск альтернативных путей производства, поэтому вопросы получения качественного металла из первородной шихты приобретают для предприятия особую актуальность. В связи с этим рекомендации Краснянской И.А. по выбору двухстадийной схемы получения металла из рудных материалов и выбору режима основности (отношения CaO/SiO_2), сформулированные на основании диссертационного исследования, выполненного в НИТУ «МиСиС» в период с 2010 по 2015 г., имеют практическое значение для предприятия и позволили сформулировать предложения по разработке и перспективному внедрению технологий внедоменного получения металла в условиях ОАО «Амурметалл»

Директор по производству
ОАО «Амурметалл»



Бабок Алексей Сергеевич