

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 — Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва - 2015 г.

Работа выполнена на кафедре экстракции и рециклинга черных металлов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Научный руководитель:

кандидат технических наук, и.о. заведующего
кафедрой энергоэффективных и
ресурсосберегающих промышленных
технологий НИТУ «МИСиС»

Подгородецкий Геннадий Станиславович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, Директор Центра
непрерывной разливки стали,
ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»

Паршин Валерий Михайлович

кандидат технических наук, Советник по
промышленной политике,
ООО «Управляющая компания
«Металлоинвест»

Мишин Юрий Петрович

Ведущая организация:

**ФГБОУ ВПО «Магнитогорский
государственный технический университет
им. Г.И. Носова»**

Защита состоится 25 февраля 2016 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д212.132.02 на базе Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6. Ауд. А-305.

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

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

Автореферат разослан «____» декабря 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д212.132.02,
доцент, кандидат технических наук



А.В. Колтыгин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 конструкции плавильного агрегата, в которой фосфор мог бы вновь осаживаться на сырьевых материалах.

В существующих внедоменных методах производства чугуна, основанных на технологиях барботажного типа, таких как Romelt, 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 – 1673-1823 К. 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 Romelt, 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 шлаковой и металлической фазами в металлургических процессах;
2. Исследование влияния интенсивности продувки, содержания железа 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 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. Предложен 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 содержанию фосфора (не более 0,0065) и сере (не более 0,0027) 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.), выступление в рамках секции «Аглодомное производство» 72-ой Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования», посвященной 80-летию Магнитогорского государственного технического

университета им. Г.И. Носова. 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 38 таблиц, 51 рисунок, 6 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **первой главе** приведен аналитический обзор литературы по тематике исследования. Для дефосфорации стали обычно применяют основной шлак. Оксид железа окисляет фосфор до P_2O_5 , а оксид кальция связывает его в фосфат. Для более полной дефосфорации шлак скачивают

после его насыщения фосфором и наводят новый. 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 в ходе процесса дефосфорации позволит добиться более полного рафинирования стали от фосфора. Были предложены методы, при которых на шлак присаживают углеродистый материал (или другой восстановитель, например, Al) для восстановления фосфора из шлака с переводом его в газовую фазу. Однако при этом сохраняется возможность рефосфорации металла, так как фосфор, восстанавливаясь из шлака, может переходить как в газ, так и в металл, что снижает эффективность процесса. В доменной печи из сырья, содержащего большое количество фосфора, произвести чистый чугун невозможно из-за того, что фосфор, восстанавливаясь практически одновременно с железом, образует фосфиды или растворяется в шихтовых материалах в шахте печи, и только 10 % покидает печь в газообразном виде. В твердофазных процессах так же, как и в доменном, до 90 % P, содержащегося в исходной шихте, переходит в металл. В жидкофазных процессах получения чугуна и в ферросплавных печах из-за отсутствия шахты может наблюдаться значительный переход фосфора в газ. Фосфор шихты в таких процессах распределяется в основном между шлаком и газом, и лишь 20 % переходит в металл.

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. Для достижения содержания серы в готовой стали на уровне 0,005-0,008 % также применяют внепечную 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.

В условиях, когда в производство вовлекается все больше запасов руд с повышенным содержанием фосфора и серы, задачи предварительного рафинирования шихтовых материалов от этих примесей становится особенно актуальной, так как в таком случае можно ожидать более полного их удаления из конечного продукта. Таким образом, аналитический обзор литературы показал, что исследование возможности предварительного рафинирования оксидных расплавов от фосфора и серы при производстве металла из рудных материалов является актуальной задачей.

Во **второй главе** представлены термодинамические расчеты шлаковых систем CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅ и FeO-CaO-MgO-SiO₂-Fe₂O₃-Al₂O₃-P₂O₅ с применением теории

регулярных ионных растворов с общим анионом кислорода для кислых шлаков. Не приведенная в литературе энергия смешения $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ была оценена по бинарной диаграмме состояния системы $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ по уравнению:

$$Q_{12} = \frac{\Delta H_{пл1}(T-T_{пл1})}{x_2^2} - \frac{RT \ln x_1}{x_2^2} \quad (1)$$

где $\Delta H_{пл1}$ - энтальпия плавления 1-го компонента, Дж/моль; $T_{пл1}$ - температура плавления 1-го компонента, К; x_1, x_2 - ионные доли катионов 1-го и 2-го компонентов, д. е.; T - температура, К; R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

При температуре 2023 К $Q_{\text{Si}^{4+}\text{-P}^{5+}} = 2$ кДж/моль. Небольшая рассчитанная величина говорит об очень слабом взаимодействии катионов $\text{Si}^{4+} - \text{P}^{5+}$ в расплаве. Оценена систематическая ошибка расчета энергии смешения: $\Delta Q_{\text{Si}^{4+}\text{-P}^{5+}\text{сум}} = 9,4$ кДж/моль. Величину $Q_{\text{Si}^{4+}\text{-P}^{5+}}$ приняли равной 0 кДж/моль при определении активностей компонентов расплава систем $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-AlO}_{1,5}\text{-PO}_{2,5}$ и $\text{FeO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-FeO}_{1,5}\text{-AlO}_{1,5}\text{-PO}_{2,5}$ в соответствии с теорией регулярных растворов для кислых шлаков при температуре 1773 К:

$$RT \ln \gamma_{\text{Si}} = \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{li} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij} + 6(1-x_1)(3x_1-1) \sum_{i=1}^{k-1} x_i q_i, \quad (2)$$

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

где l - порядковый номер компонента; k - количество компонентов в системе; x - ионная доля катиона; Q_{ij} - энергия смешения, Дж/моль, q - энергетические параметры полимеризации, Дж/моль.

Тогда активность компонента может быть выражена уравнением:

$$a_l = x_l \cdot \gamma_l. \quad (4)$$

Результаты расчета активностей CaO и SiO_2 представлены на рис. 1.

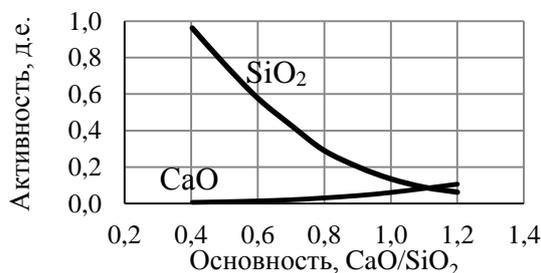


Рис. 1 - Зависимость активностей SiO_2 и CaO от основности В в системе $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

Из графика видно, что активность оксида кремния при относительно высокой основности (больше 1,1) меньше активности оксида кальция; при основности $\approx 1,1$ 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 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. температура кипения P_2O_5 составляет 878 К, что намного меньше температуры расплава. Для системы $\text{FeO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ также была оценена зависимость активностей CaO и SiO_2 от основности, но с учетом содержания 20 % FeO в расплаве. Результаты расчета представлены на рис. 2.

Расчеты показывают, что активности SiO_2 и в системе $\text{FeO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ становятся равными при основности $B \approx 0,9$, что меньше, чем для системы, не содержащей оксиды железа.

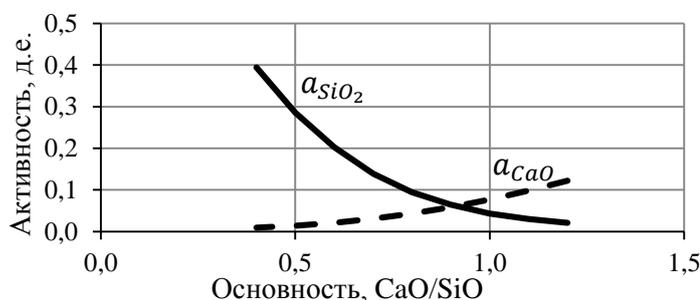


Рис. 2 - Активности CaO и SiO_2 в зависимости от основности при 20 % FeO в оксидном расплаве

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования поведения фосфора и серы в шлаковых расплавах систем $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ и $\text{FeO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Эксперименты проведены в печи сопротивления с графитовым нагревателем. В качестве исходных компонентов использовали доменный шлак предприятия ОАО «Тулачермет», оксид кремния SiO_2 и фосфорный ангидрид P_2O_5 . Химический состав исходной шихты представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исходной шихты для проведения экспериментов по изучению поведения фосфора в расплавах системы $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

Компонент	Содержание, % масс.		
	$B=0,7$	$B=0,5$	$B=0,3$
CaO	26,3	21,5	15,1
MgO	3,9	3,2	2,2
SiO_2	39,7	46,6	55,9
Al_2O_3	3,5	2,8	2,2
P_2O_5	2,3	2,3	2,3
S	0,9	0,7	0,5

Прежде всего, необходимо было определить, возможен ли переход фосфора в газ в процессе нагрева материалов до образования расплава. Для этого провели эксперимент (№1 в табл. 2) без добавления оксида кремния, то есть на исходной основности шлака, и без продувки. Шлак высушивали в сушильном шкафу при температуре 110 °С 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 и нагревали до температуры 1773 К. 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 ±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 SiO₂ для достижения требуемой основности, а также после полного расплавления материала в тигле начинали продувку через фурмы, изготовленные из алундовых трубок и погружаемые в расплав (эксперименты №1-4 проводили без продувки). Расплавленный шлак продували смесями различных газов при общем количестве подаваемого в расплав дутья 2 л/мин.

В экспериментах №5-10 (см. табл. 2) по ходу продувки отбирали пробы каждые 3 минуты, общая длительность продувки – 15 минут. Наибольшая степень удаления фосфора в газовую фазу была достигнута при основности расплава 0,26 без продувки.

Таблица 2 – Результаты серии экспериментов без введения в шихту оксидов железа

Серия	Номер эксперимента	Основность	Продувка	Степень удаления фосфора, %*	Время выдержки, мин
1	1	1,20	Без продувки	0	30
	2	0,62	Без продувки	11,6	30
	3	0,43	Без продувки	87,1	30
	4	0,26	Без продувки	94,7	30
2	5	1,20	Аргон	0	15
	7	0,66	Азот	12	15
	8	0,46	Азот	92	15
3	9	0,66	10 % CO + 90 % Ar	6	15
	10	0,46	50 % CO + 50 % Ar	88	15

*Отношение разности исходного и конечного содержания фосфора в расплаве к исходному

$$\frac{P_{исх.} - P_{кон.}}{P_{исх.}} \cdot 100\%$$

Исследование поведения фосфора в железистых оксидных расплавах. Для дальнейших экспериментов по изучению дефосфорации оксидных расплавов в жидкофазных процессах в состав шихтовых материалов дополнительно вводили оксид фосфора V (P_2O_5), оксид железа III (Fe_2O_3) и оксид кремния (SiO_2) до достижения в конечной шихте, % масс.: P_2O_5 – 2,3, Fe_2O_3 – 20, SiO_2 - до 55,8 (в зависимости от требуемой основности). Эксперименты проводили при температурах, К: 1673, 1723, 1773 (см. табл. 3, 4), условия экспериментов были аналогичными проведенным ранее. Результаты химического анализа представлены на рис. 4-6. По результатам микрорентгеноспектрального анализа было выявлено, что образец (рис. 3), имеющий основность 0,5 - аморфный, стекловидный, отдельные фазы не выделяются (за исключением небольшого количества силикатов кальция). Основа является расплавом с элементным составом исходной шихты (Fe, Ca, Mg, Si, Al, P, O).

Таблица 3 - Химический состав исходной шихтовой смеси для экспериментов по изучению поведения фосфора и серы в железистых оксидных расплавах

	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
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

Таблица 4 - Условия проведения экспериментов

№ опыта	Основность, B	Температура, К	Степень удаления фосфора в газ, %
1	0,3	1673	8
2	0,5	1723	22
3		1773	24
4		1783	32

Таким образом, при большом содержании SiO_2 в образце расплава фосфор не ассоциирован с оксидом кальция, и можно предположить, что, так как температура кипения $P_2O_5=878$ К гораздо меньше температуры расплава (около 1773 К), то он может покидать жидкую фазу и переходить в газ.

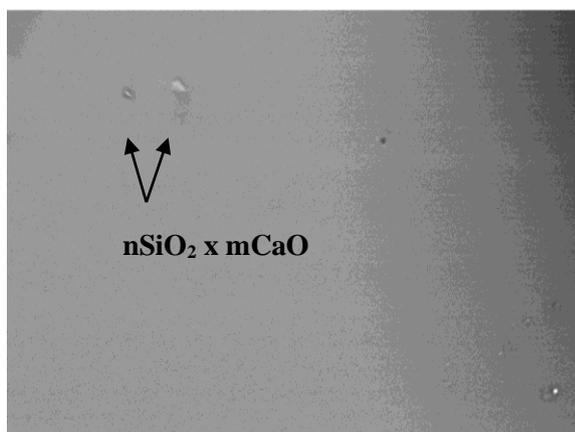


Рис. 3 Микроструктура образца оксидного расплава основностью $B=0,5$ при увеличении $\times 400$ (СЭМ)

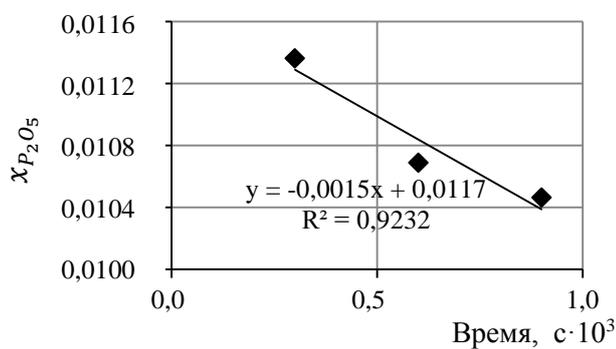


Рис. 4 Мольная доля P_2O_5 в зависимости от времени в оксидном расплаве с основностью $B=0,3$ и температуре $T=1673$ К

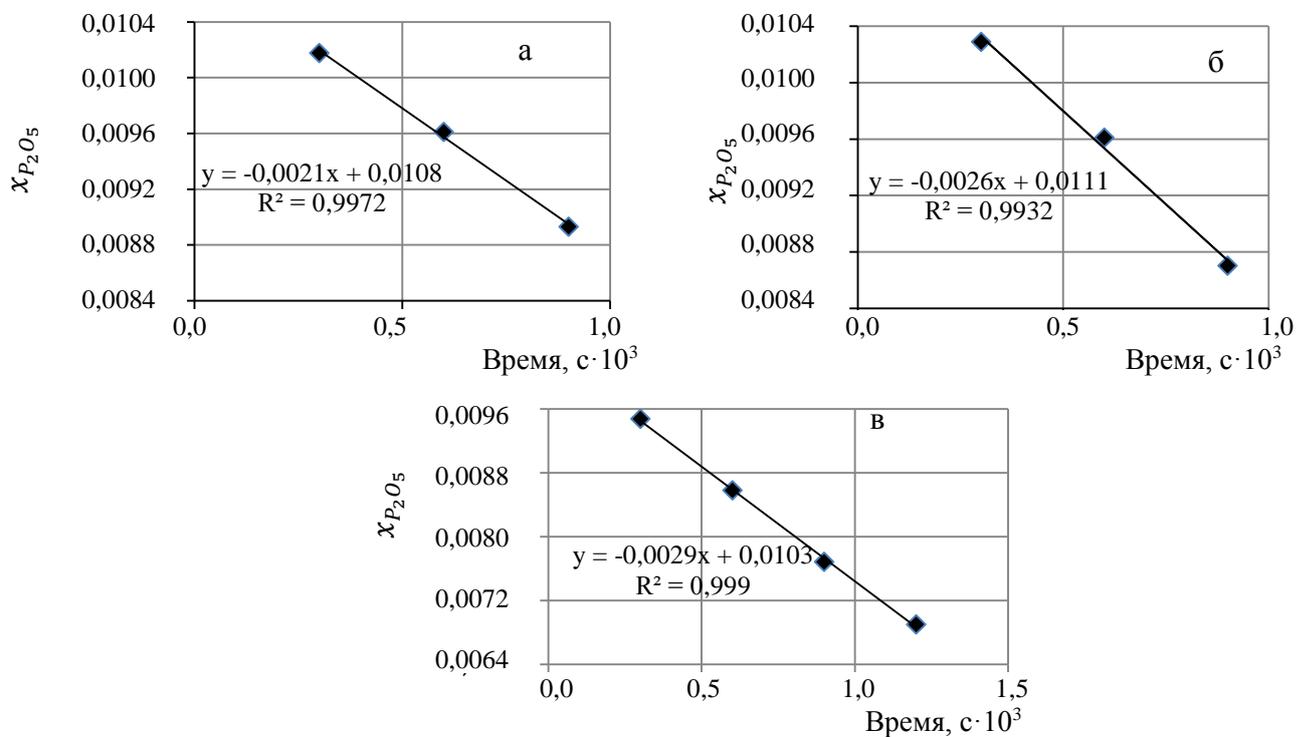


Рис. 5 Мольная доля P_2O_5 в зависимости от времени в оксидном расплаве с основностью $B=0,5$ и температуре T , К: а - 1723; б - 1773, в - 1783

Для определения лимитирующей стадии процесса для условий экспериментов оценили кажущуюся энергию активации. Эксперименты показали, что концентрация оксида фосфора уменьшается практически прямолинейно во времени процесса. Скорость процесса не зависит от концентрации оксида фосфора в шлаке. Процесс дефосфорации можно описать кинетическим уравнением нулевого порядка по концентрации оксида фосфора:

$$-\frac{\partial x_{P_2O_5}}{\partial \tau} = \alpha' \cdot \frac{S}{V} = \alpha = const, \quad (5)$$

где α' - константа скорости процесса дефосфорации; $\frac{S}{V}$ - относительная реакционная поверхность, m^{-1} .

Величина скорости процесса α для основностей шлаков 0,3 и 0,5 (см. рис. 4, 5) определена по наклону отрезков в координатах $x_{P_2O_5}$ и τ : $\alpha_{1673} = 1,5 \cdot 10^{-3}$, $\alpha_{1723} = 2,1 \cdot 10^{-3}$, $\alpha_{1773} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ кс}^{-1}$, $\alpha_{1783} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ кс}^{-1}$.

Температурная зависимость константы скорости выражена уравнением Аррениуса:

$$\alpha = Ae^{-E/RT}, \quad (6)$$

$$\ln \alpha = \ln A - E/RT. \quad (7)$$

Величина кажущейся энергии активации процесса E определена по наклону отрезка в координатах $\ln \alpha$ и $1/T$ (рис. 6). Тангенс угла наклона равен $tg \varphi = 1,702 \cdot 10^4$. Величина кажущейся энергии активации равна $E = R \cdot tg \varphi = 140 \text{ кДж/моль}$.

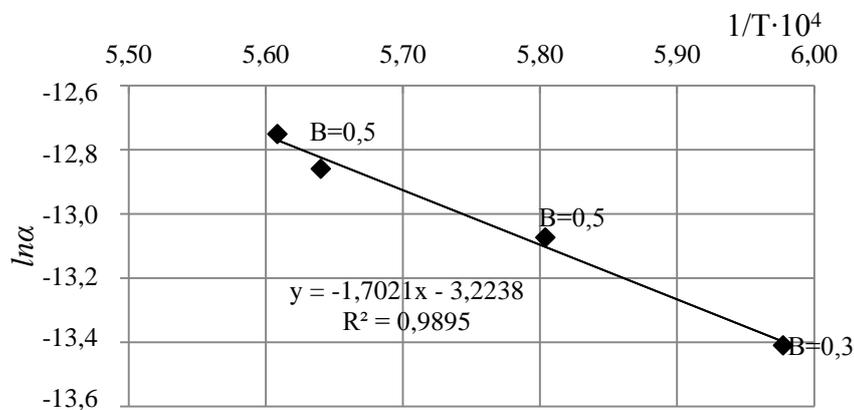


Рис. 6 Зависимость $\ln \alpha$ от $1/T$

В литературе приводятся значения энергии активации диффузии фосфора в жидком шлаке состава, % мас.: 39,4 CaO, 21,2 Al₂O₃, 38,8 SiO₂; $E_d = 195 \text{ кДж/моль}$ (Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов). Таким образом, по величине кажущейся энергии активации можно предположить, что процесс лимитируется диффузионным массопереносом оксида фосфора в жидкой фазе. Рассчитанная по экспериментальным данным величина кажущейся энергии активации несколько меньше, чем представленная в литературе

для шлаков, не содержащих оксидов железа, так как в экспериментах выполнялось интенсивное перемешивание расплава, что уменьшает эффективную толщину диффузионного слоя, а значит увеличивает константу скорости и уменьшает кажущуюся энергию активации. При очень большой вязкости шлака (при основности 0,3) диффузия затруднена, 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 $B=0,5$.

Одним из критериев, определяющих лимитирующую стадию процесса, является влияние перемешивания. На рис. 7 представлена зависимость изменения содержания фосфора в расплаве в зависимости от времени при различном объеме дутья (2 и 0,4 л/мин), подаваемого в расплав при $T=1783$ К. Исходный состав расплава представлен в таблице 5.

Таблица 5 - Исходный состав расплава для экспериментов с различным объемом дутья, % масс.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	S	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

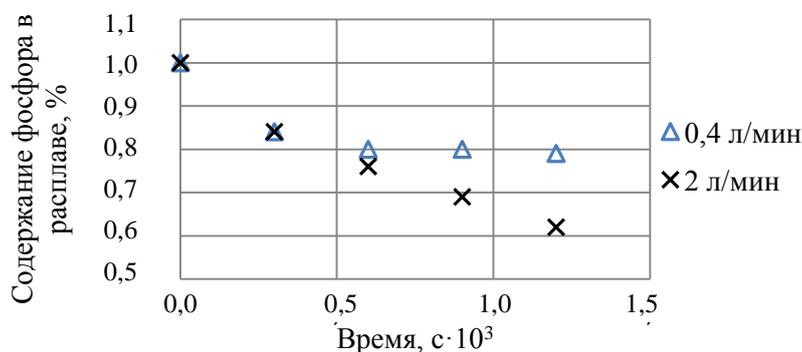


Рисунок 7 Изменение содержание фосфора в расплаве от времени при различном объеме дутья

Как показали результаты исследований, при большем объеме дутья, подаваемом в расплав (более интенсивном осуществлении барботажа) удаление фосфора из расплава происходит полнее), что свидетельствует о диффузионном массопереносе оксида фосфора в шлаке как о лимитирующей стадии процесса.

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.

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 можно оценить, используя данные термодинамического моделирования программы HSC (рис. 8).

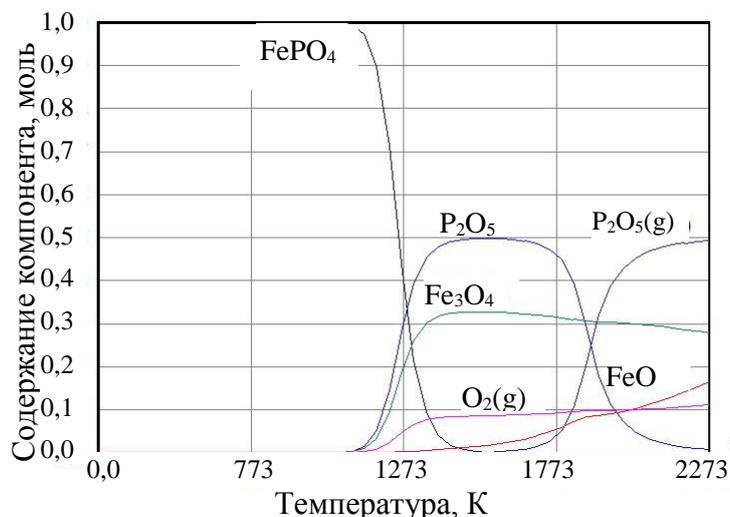


Рис.8 Результаты термодинамического моделирования поведения фосфата железа в зависимости от температуры

На графике видно, что при $T=1773$ К прочных соединений фосфора и железа нет, и фосфор должен находиться в газообразном состоянии.

Оценим возможность перехода фосфора из железистого шлака в газовую фазу при различной основности расплава по реакции испарения:

$$(P_2O_5) = \{P_2O_5\}, K_{p8} = \frac{p_{P_2O_5}}{a_{(P_2O_5)}}, \quad (8)$$

Так как $\Delta G_{кин}^0 = \Delta H_{кин}^0 - T_{кин} \Delta S_{кин}^0 = 0$, $\Delta H_{кин}^0 = 78,54 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $T_{кин} = 878$ К, то $\Delta S_{кин}^0 = 89,45$ Дж/моль. Тогда при $T=1823$ К $\Delta G_{исп}^0 = \Delta H_{кин}^0 - T \Delta S_{кин}^0 = -84,53$ кДж/моль, $\ln K_{p8} = -\frac{\Delta G^0}{RT} = 5,58$, $K_{p8} = 265$.

Для различных составов расплава системы FeO-CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅ по формуле (3) оценили коэффициенты активности компонентов и в соответствии с реакцией (8) определили парциальное давление оксида фосфора в газовой фазе над расплавом при $T=1823$ К. При этом содержание P₂O₅ принимали на уровне 0,5 % масс. Результаты расчета представлены на рисунке 9.

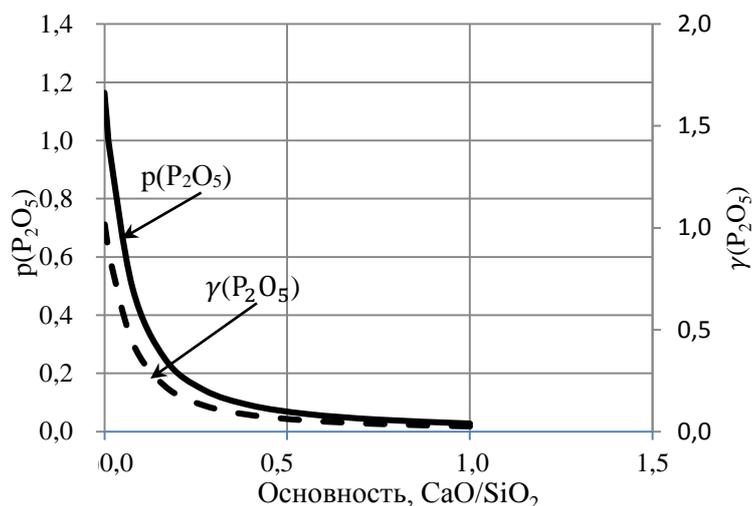


Рис. 9 Зависимость коэффициента активности P_2O_5 и парциального давления P_2O_5 над расплавом от основности

Исходная основность большинства руд соответствует значениям намного меньше 1. В соответствии с графиком (рис. 9) можно утверждать, что парциальное давление оксида фосфора над такими расплавами будет принимать значения больше 1 атм, и, следовательно, фосфор будет стремиться перейти из расплава в газовую фазу.

Зависимость снижения степени удаления фосфора в газовую фазу из расплава от содержания $Fe_{общ}$ в шихте представлена на рис. 10.

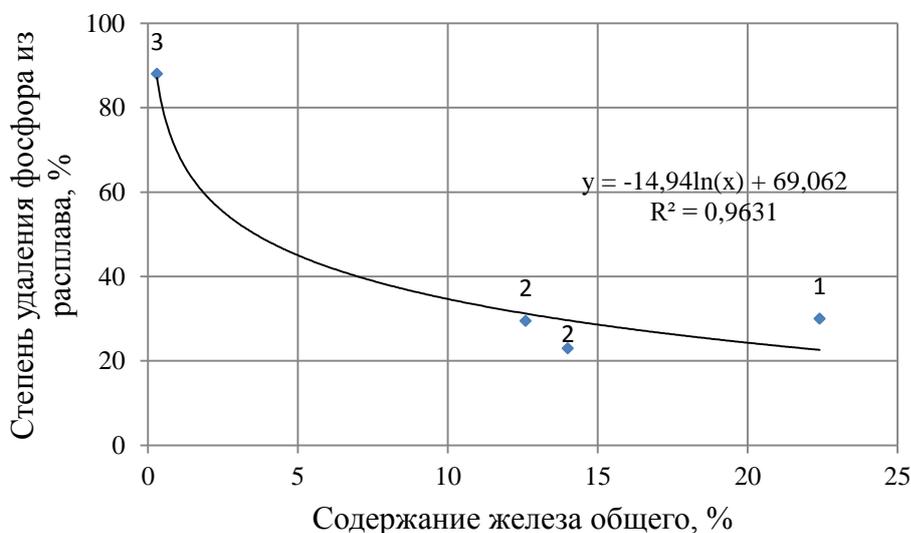


Рис. 10 Зависимость степени удаления фосфора из расплава в газовую фазу от содержания $Fe_{общ}$; $T=1773$ К, основность $B=0,5$

При моделировании поведения оксида фосфора при возрастающей температуре определили, что в газовой фазе фосфора может находиться не только в виде $\{P_2O_5\}$, но также в виде частично восстановленного комплексного соединения $\{P_4O_6\}$ (рис. 11).

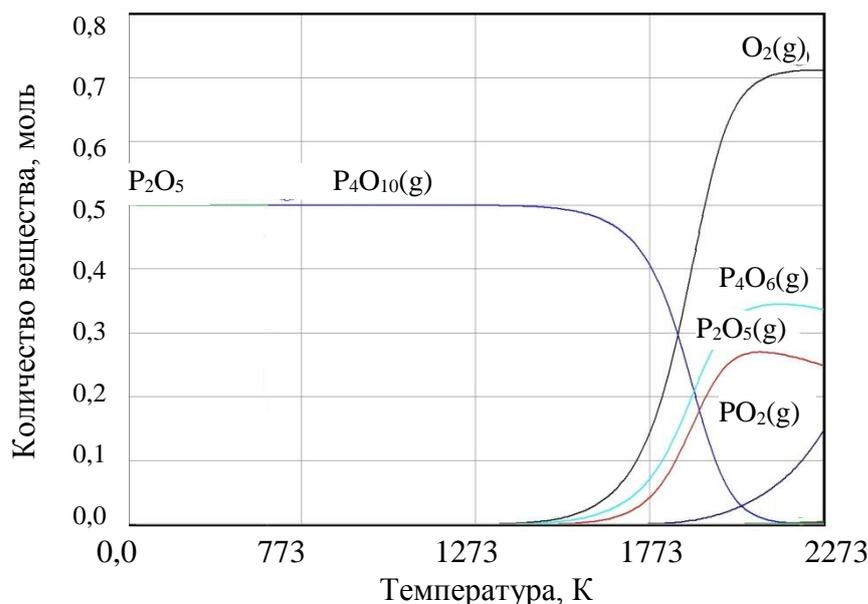


Рисунок 11 Результаты термодинамического моделирования поведения оксида фосфора в зависимости от температуры

Из графика (рис. 11) видно, что при высоких температурах (более 2000 К) содержание трехвалентного соединения фосфора превалирует над пятивалентным, и удаление фосфора в газовую фазу в виде {P₂O₃} (или комплексного {P₄O₆}) может вносить существенный вклад в общую степень дефосфорации оксидного расплава.

Оценка величины p_{O_2} в системе при различных условиях. В соответствии с условиями, в которых проводились эксперименты, можно рассматривать факторы, определяющие величину парциального давления кислорода:

- равновесие газовой фазы, содержащей CO и CO₂;
- наличие углеродистого материала в конструкции печи, реагирующего с кислородом в атмосфере печи;
- диссоциация Fe₃O₄ 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, описывается реакцией:



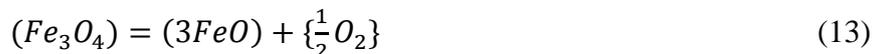
$$\Delta G^0 = -280,687 + 0,085 \cdot T, \text{ кДж/моль (Туркдоган Е.Т.).} \quad (10)$$

Наличие углеродистых материалов в конструкции печи. При избытке углерода в атмосфере печи равновесие с газовой фазой определяется реакцией:



$$\Delta G^0 = -114,47 - 0,09 \cdot T, \text{ кДж/моль (Туркдоган Е.Т.)} \quad (12)$$

Диссоциация Fe_3O_4 . В соответствии с диаграммой состояния Fe-O при температуре 1773 К Fe_2O_3 не существует. Тогда можно говорить о том, что в расплаве Fe_3O_4 восстанавливается до FeO:



По литературным данным при $T=1773$ К $\Delta G^0 = 182,3$ кДж/моль. Максимальное содержание Fe^{2+} в общем количестве железа после расплавления и продувки составило 90 %. В соответствии с реакцией (16) этому значению соответствует $p_{O_2} = 6 \cdot 10^{-1}$ (активности FeO и Fe_3O_4 принимали равными мольным долям этих компонентов в расплаве, полученном в ходе экспериментов с добавлением в шихту 20 % Fe_2O_3).

Для этой реакции использовано уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln D, \quad (14)$$

$$D = \frac{p_{O_2}^{1/2} x_{FeO}^3}{x_{Fe_3O_4}}, \quad (15)$$

где $p_{O_2}^{1/2}$, x_{FeO}^3 , $x_{Fe_3O_4}$ - фактические значения величин.

При $p_{O_2} = 2,4 \cdot 10^{-6}$ $\Delta G=0$ (см. рис. 12). Таким образом, при $p_{O_2} > 2,4 \cdot 10^{-6}$ реакция идет в обратном направлении (окисление FeO), при меньших значениях p_{O_2} идет реакция диссоциации Fe_3O_4 . Сравнивая результаты расчетов p_{O_2} , определяемого различными процессами (см. табл. 6), видим, что наличие в расплаве Fe_3O_4 увеличивает парциальное давление кислорода в газовой фазе.

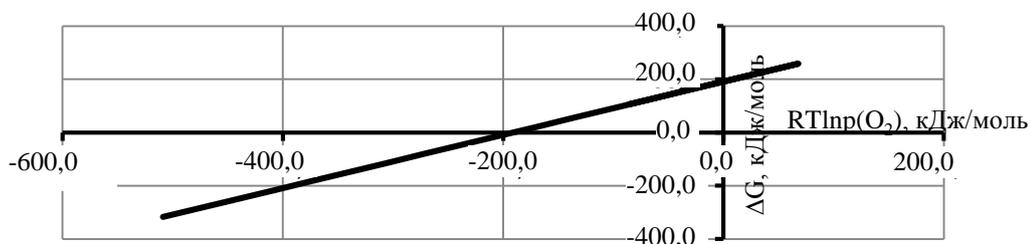
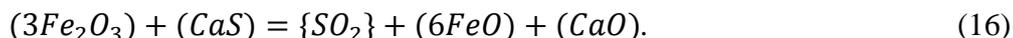


Рис. 12 Зависимость ΔG реакции диссоциации Fe_3O_4 от $RT \ln p_{O_2}$

Таблица 6 Величина парциального давления кислорода в атмосфере печи в зависимости от различных факторов при $T=1773$ К

Фактор, влияющий на величину p_{O_2}	Условия	p_{O_2}
Равновесие газовой фазы, содержащей CO и CO_2	50 % CO + 50 % CO_2	$2,2 \cdot 10^{-8}$
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	$6,0 \cdot 10^{-1}$

Удаление серы в барботажном процессе. CaS – наиболее вероятная форма нахождения серы в шлаковом расплаве. Тогда реакцию перехода серы из шлакового расплава в газ можно записать в виде:



При 1773 К $\Delta G_{16}^0 = -1584,2$ кДж/моль (Уикс К.Е., Блок Ф. Е.). Таким образом, реакция (16) идет в прямом направлении, и основным компонентом, в котором присутствует сера в газовой фазе, является SO₂.

В ходе эксперимента, проведенного с введением в шихту красного шлама Уральского алюминиевого завода (см. табл. 7), отбирались пробы полурасплавленного материала еще в процессе нагрева. Смесь доменного шлака и P₂O₅ (в количестве 60 г и 4,68 г соответственно) засыпали в тигель и нагревали. При температуре 1693 К смесь достигла полурасплавленного состояния, была отобрана первая проба. Следующие пробы были отобраны через 20 и 40 минут при температурах 1643 и 1706 К соответственно. Затем в смесь вводили красный шлак, химический состав которого указан в таблице 4, и SiO₂, нагревали до 1773 К и начинали продувку смесью CO₂+CO в соотношении 80/20 в течение 40 минут с отбором проб каждые 10 минут.

Таблица 7 Химический состав красного шлама предприятия Уральский алюминиевый завод, % масс.

Fe _{общ.}	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S
29	37,4	11	10,6	6,9	0,8	0,7	1,2

После этого в расплав добавляли CaO и восстановитель (графитовый порошок), продували CO в течение 5 минут, затем пробы металла и шлака отдавали на анализ. При отборе проб из исходного полурасплавленного материала (смесь доменного шлака и P₂O₅) были получены зависимости удаления серы от времени при возрастающей температуре. Изменение мольной доли серы в расплаве в этих пробах представлено на графике (рис. 13).

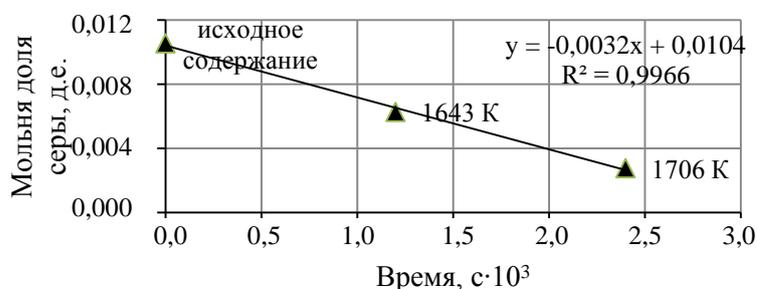


Рис. 13 Зависимость изменения мольной доли серы в расплаве от времени при возрастающей температуре

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 при возрастающей температуре можно описать кинетическим уравнением нулевого порядка по концентрации серы:

$$-\frac{\partial x_S}{\partial \tau} = \alpha' \cdot \frac{S}{V} = \alpha = const, \quad (17)$$

где α' - константа скорости процесса дефосфорации; $\frac{S}{V}$ - относительная реакционная поверхность, m^{-1} ; τ - время, кс.

Величина константы скорости процесса α определена по наклону отрезков в координатах x_S и τ : $\alpha = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ кс}^{-1}$. Поскольку в последней пробе, взятой до введения красного шлама и SiO_2 , содержание серы составило 0,139 % масс., а 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 $T=1773 \text{ К}$ (рис. 14).

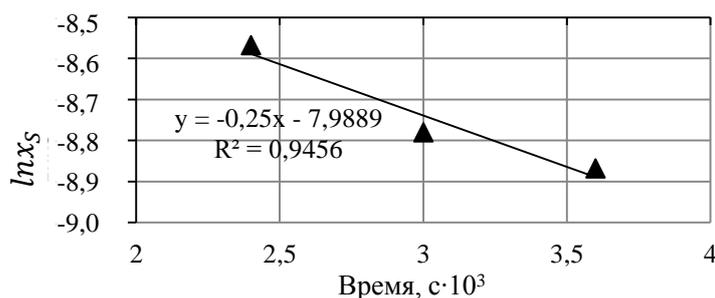


Рис. 14 Изменение мольной доли серы в расплаве от времени при $T=1773 \text{ К}$. Концентрация серы в пробах конечного шлакового расплава находилась на уровне тысячных долей процента. Концентрация серы уменьшается прямолинейно в координатах $\ln x_S$ и τ , процесс десульфурации можно описать кинетическим уравнением первого порядка:

$$-\frac{\partial x_S}{\partial \tau} = \alpha' \cdot \frac{S}{V} \cdot x = \alpha \cdot x, \quad (18)$$

Величина константы скорости процесса α определена по наклону отрезков в координатах $\ln x_S$ и τ : $\alpha = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

В металле, полученном в ходе эксперимента, содержание серы и фосфора составило <0,001 и 0,19 % 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 $(0,58-0,0053)/0,58=0,991 \cdot 100 \text{ \%}=99,1 \text{ \%}$.

Получение особо чистого металла при разделении 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 8). Смесь доменного шлака, концентрата и оксида кремния (SiO_2) 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 кислый оксидный расплав (полупродукт), а затем чугун и шлак, представляющие собой конечные продукты плавки в восстановительных условиях. Сравнение содержания серы и фосфора в этих материалах представлено в таблице 9.

Таблица 8 Химический состав концентрата ОАО «Тулачермет» и шихтовой смеси для эксперимента, % масс.

Компонент	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	P ₂ O ₅ (P)	S
Концентрат	64,96	26,48	66,07	7,42	0,14	0,3	0,38	0,10	0,07 (0,03)	0,03
Шихта для эксперимента	21,82	9,14	22,39	36,97	2,96	22,18	3,40	0,99	0,02 (0,01)	0,3

Таблица 9 Содержание фосфора и серы в исходной шихте, промежуточном оксидном расплаве после расплавления и продувки, в конечном шлаке и металле, % масс.

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 %, а общая степень дефосфорации и десульфурации 35 и 99,1 %.

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 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 рафинировочный шлак для более полного удаления фосфора и серы. При этом на этапе расплавления необходимо осуществлять интенсивную продувку барботажными газами (например, воздухом). 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».

В главе 4 приведена оценка экономической эффективности производства стали с использованием чугуна жидкофазного восстановления. Предварительно были рассчитаны технологические параметры процессов Romelt и двухзонной печи жидкофазного восстановления. Расходы компонентов для производства чугуна в печи Romelt были рассчитаны по методике, предложенной в работах Роменца В.А. При расчете технологических показателей двухзонной печи жидкофазного восстановления учитывали, что в первой зоне печи осуществляется плавление и предварительное рафинирование расплава от фосфора и серы, во второй зоне – восстановление до металла. В качестве исходного железорудного материала был взят красный шлам предприятия Уральский алюминиевый завод, химический состав которого указан в таблице 4. Влажность красного шлама принималась на уровне 7 %. Принимали, что площади печи Romelt и двухзонной печи одинаковы и составляют 20 м². Производительность обеих печей принимали равным 14 т чугуна/час. Удельный расход дутья на нижние фурмы в каждой зоне – 600 м³/(м²·час). Основность шлакового расплава – 0,7, пылевынос принят на уровне 3 %, температура шлакового расплава – 1773 К. По результатам расчетов были получены составы чугунов, получаемых в Romelt и двухзонной печи (таблица 10), расходы компонентов шихты и энергоносителей и рассчитана примерная себестоимость производства чугуна в этих процессах (таблица 11). Курс доллара принят на уровне 60 рублей за доллар.

Содержание серы и фосфора в чугуне, полученном в двухзонной печи, находится на уровне, когда нет необходимости в дополнительных операциях по дефосфорации и десульфурации, в отличие от печи Romelt. Для снижения содержания серы в чугуне 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 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 (таблица 11). Себестоимость чугуна, полученного на шихте из 100 % лома, была оценена на уровне 466 USD/т годн. Стоимость чугуна, полученного

в двухзонной печи, оценивалась по трем вариантам. Принимая капитальные затраты на строительство печи Romelt 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 Romelt период окупаемости составил 2,5 года, для двухзонной печи – 1,5 года.

Таблица 10 Химический состав чугуна, получаемого в печи Romelt и в двухзонной печи жидкофазного восстановления, % масс.

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

Таблица 11 Себестоимость производства чугуна в Romelt и двухзонной печи

Компонент	Стоимость единицы		Расход на тонну чугуна		Затраты на тонну чугуна			
			Romelt	Двухзонная печь	Romelt		Двухзонная печь	
	USD/т	руб/т	кг		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 технический	70	4200	1500	800	105	6300	56	3360
	USD/кВт·ч	Руб/МВт·ч	кВт·ч					
Электроэнергия	50	3000	200	200	10	600	10	600
Всего					320,50	19230	214	12840

Сравнение себестоимости производства стали с использованием чугуна двухзонной печи жидкофазного восстановления и по другим вариантам представлено в таблице 12.

Таблица 12 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 USD/т чугуна	422 USD/т чугуна	437 USD/т чугуна
USD/т годного	467	477	454	456	408	422	437
руб/т годного	13997	14310	13630	13684	12236	12672	13108

Себестоимости 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.

ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. В работе проведено исследование механизма распределения фосфора и серы между шлаковой и газовой фазами в металлургических процессах. Установлено, что при основности (отношении CaO/SiO_2) оксидного расплава более 1 фосфор связан в прочное соединение с катионом кальция, и основным условием его извлечения из расплава является реакция восстановления. При низких основностях (менее 0,9 в соответствии с термодинамическими расчетами) активность кальция меньше активности SiO_2 , катионы кремния прочно связаны с катионами кальция, и катионов кальция не хватает для связывания катионов фосфора. Последние практически не связаны с катионами кремния, и поскольку температура кипения оксида фосфора намного меньше температуры расплава, то он может переходить в газовую фазу.

2. По результатам исследования был сделан вывод о влиянии различных факторов (интенсивность продувки, содержание железа в расплаве) на поведение фосфора и серы в оксидных расплавах. По экспериментальным данным рассчитана величина кажущейся энергии активации процесса дефосфорации оксидных расплавов, содержащих оксиды железа: 140 ± 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. Установлена обратная зависимость степени удаления фосфора из расплава в газовую фазу от содержания железа в расплаве. В проведенных экспериментах сера легко удалялась из расплава в газовую фазу за счет реакции окисления.

3. Экспериментально подтверждено, что процессы, в которых металл получают из рудных оксидных материалов, целесообразно вести в два этапа. На первом этапе – расплавление шихты при низкой основности (менее 0,9) без введения восстановителей, на втором этапе – восстановление оксидов с получением готового металла и обработка рафинировочными шлаковыми смесями для более полного удаления фосфора и серы. По такой схеме в лабораторных условиях был получен чугун с содержанием фосфора и серы 0,0065 и 0,0027 % при исходном содержании этих элементов в шихте 0,01 и 0,3 % соответственно.

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».

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Краснянская И.А., Подгородецкий Г.С. 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 // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 2014. №5. С. 41-46.

2. Краснянская И.А., Подгородецкий Г.С., Падерин С.Н. Кинетический анализ процесса дефосфорации синтетических оксидных расплавов // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 2014. №7. С. 5-9.

3. Krasnyanskaya I.A., Podgorodetski G.S. 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 // Steel in Translation. 2014. Vol. 44, №5. P. 345-349.

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

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

6. Краснянская И.А., Подгородецкий Г.С., Падерин С.Н. Изучение кинетики процесса дефосфорации синтетических оксидных расплавов // 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.

Автор выражает благодарность проф., д.т.н. Падерину С.Н. за помощь при проведении исследований, неоценимый вклад в работу, а также за доброе и внимательное отношение.

ОТЗЫВ НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на диссертационную работу Краснянской Ирины Алексеевны на тему «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Ирина Алексеевна начала свою научно-исследовательскую работу на четвертом курсе обучения в НИТУ «МИСиС». Выступала на студенческих конференциях «Дни науки МИСиС», является победителем конкурса «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (У.М.Н.И.К.). После окончания института Краснянская И.А. обучалась в аспирантуре и работала в институте в должности инженера.

За время работы над диссертацией проявляла себя как состоявшийся исследователь и научный работник. Проявляла настойчивость в исследовании нового направления получения чугунов в двухзонной печи жидкофазного восстановления.

В ходе проведения исследований Краснянская И.А. обнаружила и описала закономерности поведения фосфора и серы в железистых оксидных расплавах, соответствующих плавлению-рафинировочной зоне двухзонной печи. Экспериментально подтверждено получение кондиционного по фосфору и сере чугуна при переработке техногенных отходов и получение особо чистых чугунов при переработке рядовых железорудных концентратов.

Приобретенные глубокие теоретические знания внедоменных методов получения чугуна, термодинамики и кинетики металлургических систем

позволили Краснянской И.А. успешно решить поставленные перед ней задачи.

К заслугам Краснянской И.А. следует отнести разработку балансовой математической модели двухзонной барботажной печи, послужившей основой для разработки рабочего проекта пилотного образца печи.

Как научный руководитель считаю, что Краснянская И.А. заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Научный руководитель

Заведующий кафедрой ЭиРЧМ,
кандидат технических наук

Подгородецкий Г.С.



20.10.2015г.

Объявление о защите диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Диссертационный совет Д 212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский проспект, 6, объявляет, что **Краснянская Ирина Алексеевна** представила диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук «Исследование закономерностей удаления фосфора и серы из оксидных расплавов для разработки технологии предварительного рафинирования сплавов железа в печах барботажного типа» по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Защита диссертации состоится 25 февраля 2016 г.

Текст объявления о защите диссертации и полный текст диссертации размещены на сайте НИТУ «МИСиС» 17 сентября 2015 г. по адресу: <http://misis.ru/about-university/news/krasnjanskaja-irina-alekseevna>