

Полулях Лариса Алексеевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ФОСФОРА В ДОМЕННОЙ ПЕЧИ С
ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЧУГУНОВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ
ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**Специальность 05.16.02
«Металлургия черных, цветных и редких металлов»**

**Автореферат
диссертации на соискание
ученой степени кандидата
технических наук**

Москва 2009

Диссертационная работа выполнена на кафедре:
экстракции и рециклинга черных металлов
Национального исследовательского технологического университета
«МИСиС»

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор Вениамин Яковлевич Дашевский

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор Геннадий Владимирович Серов

Президент ассоциации доменщиков России (АССОД),
кандидат технических наук Владимир Александрович Шатлов

Ведущее предприятие:

ОАО «Косогорский металлургический завод»

Защита диссертации состоится **«29» октября 2009 года в 10 часов** на заседании диссертационного Совета Д 212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу:

119049, Москва, Ленинский пр., д. 6, корп. 1, МИСиС, в ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Автореферат разослан « » _____ 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.т.н., профессор



А.Е. Семин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В современной металлургической науке при описании поведения фосфора в процессе доменной плавки принято считать, что практически весь фосфор шихты переходит в чугун. В пользу такой точки зрения говорит тот факт, что железо и фосфор характеризуются близким по величине сродством к кислороду и восстановление их протекает при примерно равных температурах. Восстановленные железо и фосфор образуют прочное соединение – фосфид. В доменных шлаках из-за их низкой окисленности и сравнительно низкой основности не образуются прочные соединения, связывающие фосфор.

Однако, исследования механизма восстановления фосфора из компонентов шихты, описанные в литературе, а так же данные балансовых расчетов поведения фосфора в процессе плавки для ряда доменных печей позволяют утверждать, что в доменной печи образуются газообразные соединения фосфора различного состава, а, следовательно, существует возможность удаления фосфора из печи с отходящими газами.

Изучение распределения фосфора между фазами – продуктами плавки чугуна и ферромарганца в доменной печи в современных условиях представляет, с одной стороны, теоретический интерес, поскольку существенно изменились условия плавки и имеющиеся литературные данные устарели, с другой, имеет серьезное практическое значение, так как позволяет определить форму нахождения фосфора в отходящих газах, что весьма важно, в первую очередь, с точки зрения сохранения окружающей природной среды.

Таким образом, исследование поведения фосфора в процессе доменной плавки следует считать весьма актуальной задачей.

Цель работы

Теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение возможности образования и удаления из доменной печи газообразных соединений фосфора в процессе плавки.

Определение величины коэффициентов распределения фосфора между фазами – продуктами плавки при выплавке в доменной печи чугуна и ферромарганца.

Научная новизна

1. Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден факт образования газообразных соединений фосфора и удаления их в газовую фазу при выплавке чугуна различных видов и ферромарганца в доменной печи.

2. Установлено влияние различных термодинамических и кинетических параметров на степень перехода фосфора, содержащегося в различных компонентах шихты, в газовую фазу.

3. Впервые теоретически обоснована зависимость степени перехода фосфора в газовую фазу от вида химического соединения, в составе которого фосфор попадает в доменную печь, условий плавки.

4. Показано, что принятые в настоящее время коэффициенты распределения фосфора между фазами при выплавке в доменной печи чугуна и ферромарганца не отвечают современным представлениям о процессе. Предложены новые величины показателей, которые рекомендуется использовать при технологических расчетах и проектировании агрегатов.

Практическая значимость работы и рекомендации к использованию результатов

Экспериментально доказана возможность образования и удаления газообразных соединений фосфора при восстановлении его в системе с избытком железа. По итогам расчетных и экспериментальных данных определена величина коэффициентов распределения фосфора между фазами в процессе доменной плавки. Полученные результаты промышленных исследований подтвердили возможность удаления фосфора с отходящими газами при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца в доменной печи. Рекомендовано ввести соответствующие поправки в справочники и учебники.

Апробация и публикация работы

По материалам диссертации опубликовано 6 статей. Результаты доложены и обсуждены на ежегодной конференции «64-е Дни науки в МИСиС», 2009 г.

Объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка литературы из ____ наименований. Объем диссертации ____ стр. текста, содержит ____ рисунков, ____ таблиц, ____ приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ФОСФОР В КОМПОНЕНТАХ ШИХТЫ ДОМЕННОЙ ПЛАВКИ

В железных рудах различных месторождений России содержание фосфора колеблется в пределах от нескольких тысячных долей процента до 0,5%, причем руды одного и того же месторождения могут существенно отличаться по содержанию фосфора. Содержание фосфора в железной руде определяет сорт чугуна, который может быть выплавлен из этой руды, а так же способ его дальнейшего передела. При повышенных содержаниях фосфора в железной руде и соответственно в выплавленном из нее чугуне при выплавке их него стали применяют специальные методы плавки (томасовский процесс, мартеновский процесс в печи с основной футеровкой), в которых большую часть фосфора, содержащегося в чугуне переводят в шлак.

В железных рудах фосфор находится преимущественно в составе фосфорнокальциевой соли, входящей в состав минералов апатита ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$) и вивианита (гидрата фосфорножелезистой соли $\text{Fe}_3 \cdot (\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). В железных рудах Керченского месторождения фосфор находится в виде керченита ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Кокс содержит обычно около 0,01–0,02 % P, в некоторых случаях содержание фосфора в нем повышается до 0,03–0,05 %. На основе анализа, сделанного сотрудниками УрО РАН, можно констатировать следующую закономерность поведения фосфора в составе углей: его угольный кларк составляет

для каменных углей 270 ± 20 г/т. Содержание фосфора нелинейно возрастает с увеличением степени метаморфизма, в длиннопламенных углях до 50 г/т, а в антрацитах – до 242,4 г/т. Распределение фосфора отличается значительной дисперсией: встречаются угли, обогащенные фосфором в 8–10 раз против кларка. Обычно в таких углях имеются фосфаты Ca, Al или Fe. В большинстве углей фосфор распределен как типичный углефильный элемент; его содержания с ростом зольности нелинейно растут, проходя через максимум в определенном интервале зольности, а в золе, наоборот, убывают. Такое распределение, как и данные фазовых анализов, доказывает присутствие в углях двух форм фосфора – органической ($P_{орг}$) и минеральной ($P_{мин}$). В углях малофосфористых и малозольных доминирует $P_{орг}$, а в многофосфористых – $P_{мин}$. Примесный состав кокса отличается исключительным разнообразием. Это объясняется тем, что угли – исходный материал для коксования – содержат не только мельчайшие минеральные частички, окружавшие их на различных этапах углеобразования пород, но и отдельные атомы металлов, привнесенные исходным растительным веществом (т.е. необходимые для жизнедеятельности растений) и различными металлическими растворами (рассолами и флюидами), проходившими через химически активную массу угольного вещества на стадиях торфообразования, диагенеза и метаморфизма.

Известняки содержат от нескольких тысячных до 0,01–0,02% P.

В марганцевых рудах отечественных месторождений содержание фосфора колеблется от 0,2 до 0,32%.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕХОДА ФОСФОРА В ГАЗОВУЮ ФАЗУ

Восстановимость фосфора из фосфорного ангидрида в значительной мере определяет восстановимость фосфора из фосфатов, содержащихся в доменной шихте. В условиях равновесия реакции



парциальное давление кислорода p_{O_2} зависит не только от температуры, но и от величины парциального давления фосфорного ангидрида $p_{P_2O_5}$ и фосфора p_P , так как при температуре доменного процесса фосфорный ангидрид и фосфор газообразны. В этом случае газообразный фосфор может быть только продуктом восстановления фосфорного ангидрида. Следовательно, величина p_{O_2} будет определяться температурой и величиной $p_{P_2O_5}$, т.е. величиной парциального давления фосфорного ангидрида. То же можно сказать и относительно реакции



Парциальное давление монооксида углерода p_{CO} в условиях равновесия этой реакции в доменном процессе также зависит от величины $p_{P_2O_5}$ и не является поэтому постоянным при данной температуре.

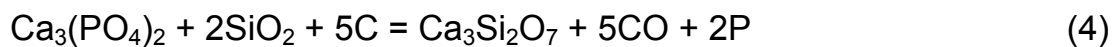
Экспериментальное изучение реакции восстановления фосфорного ангидрида довольно трудно выполнимо, такие исследования немногочисленны. Установлено, что фосфор из фосфорного ангидрида может восстанавливаться не только твердым углеродом, но и оксидом углерода и водородом. По данным Э. В. Брицке и Н. Е. Пестова, а так же данным других исследователей восстановление фосфора из свободного ангидрида водородом и оксидом углерода наблюдается при температуре около 800°C.

Восстановление фосфата железа $Fe_3(PO_4)_2$ водородом протекает заметным образом при 600°C; при этом восстанавливается в известной степени одновременно железо и фосфор, и образуется фосфид железа. Образование последнего установлено качественным анализом продуктов реакции.

Восстановление фосфора из фосфата кальция углеродом начинается практически при температуре 1100°C и значительно возрастает при 1300°C. В условиях доменного процесса восстановление фосфора происходит в основном прямым путем по реакции



Взаимодействие фосфата кальция с углеродом возможно как в твердой, так и в жидкой фазе. Восстановление фосфата кальция в твердой фазе в присутствии кремнезема идет по реакции



Процесс твердофазного взаимодействия фосфата кальция с углеродом кокса, состоит из следующих стадий:

- разложение фосфата кальция на низшие оксиды фосфора (PO и PO_2) и кислород;
- диффузия газообразных продуктов разложения к поверхности частицы;
- диффузия газообразных оксидов фосфора и кислорода от поверхности фосфата кальция к поверхности углерода (кокса);
- химическое взаимодействие оксидов фосфора и кислорода с углеродом на поверхности углерода;
- отвод продуктов восстановления ($\text{CO} + \text{P}_2$) от поверхности восстановителя в газовую фазу.

Избыток восстановителя, а также различная крупность частиц кокса и фосфата кальция могут значительно влиять на скорость их взаимодействия.

Газообразный фосфор может образовываться в процессе доменной плавки при восстановлении той части фосфатов, которые не имеют непосредственного контакта с железом. Следовательно, часть фосфора может находиться в виде паров и при условии отсутствия контакта со свежее восстановленным железом может достигать верхних горизонтов печи.

Данное утверждение было проверено термодинамическим моделированием поведения элементов сложной металлургической системы в широком диапазоне температур. В настоящее время методы равновесной термодинамики широко используются для исследования процессов, связанных с химическими превращениями. При этом большое практическое значение имеет расчет равновесных составов многокомпонентных гетерогенных систем. Принципиальной особенностью используемой в данном исследовании системы IVTANTERMO, отличающей ее от подавляющего числа аналогичных бан-

ков данных, является то, что накапливаемые в системе термодинамические данные не заимствуются из различных источников, а вычисляются по постоянным, отобранным в результате критического анализа и обработки всех первичных данных, имеющихся в литературе.

Для исследования поведения фосфора в процессе доменной плавки был проведен расчет равновесий в многофазной и многокомпонентной системе при помощи программы IVTANTERMO методом минимизации энергии Гиббса.

Для получения сведений о процессах, протекающих в доменной печи в конкретных условиях, было рассмотрено несколько температурных зон, границы которых определялись в зависимости от поставленной задачи исследования. При этом «низкотемпературная» зона соответствовала верхней части доменной печи и имела максимальную температуру до 1200–1300°C. «Высокотемпературная» зона или зона «фурменного очага» – имела температуры от 1700 до 2500°C. «Промежуточная» зона соответствовала условиям горна доменной печи с температурами от 1300 до 1600°C. В пределах температурных зон равновесные составы рассчитывали в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала системы, который определяется по соотношению «кислород-углерод» (O/C).

По каждому из вариантов рассчитывали средний химический состав базовой системы на основе химических составов, расходов шихтовых материалов и параметров выплавки чугуна и ферромарганца в условиях ОАО «Косогорский металлургический завод». В качестве исходных данных задавались относительными количествами элементов (в мольных единицах), которые в обязательном порядке присутствуют в доменной печи в процессе выплавки чугуна и ферромарганца.

Проведенные предварительные расчеты для широкого температурного интервала (от 500 до 2500°C), показали, что на распределение фосфора в выбранных условиях влияет наличие в шихте только следующих основных элементов: Fe, Ca, C, O, H, S а температурный интервал может быть ограничен значением не выше 1600°C. Соответственно при проведении дальнейшего термодинамического моделирования были исследованы составы, вклю-

чающие только эти элементы в качестве исходных (количества элементов брали в избытке по отношению к фосфору), что позволило исключить второстепенные факторы и ограничить объем получаемых численных данных.

Давление в системах первоначально варьировали от давления на колошнике (2,5 атм) до давления в фурменной зоне (4 атм). Анализ влияния давления на полученные результаты показал, что в большинстве случаев существенного влияния изменение давления на результаты расчетов не оказывает, поэтому все последующие расчеты проводили при постоянном давлении, равном 2,5 атм. Исходные данные для проведения термодинамического моделирования приведены в табл. 1.

Таблица 1. Исходные данные для проведения термодинамического моделирования

Вариант расчета	Содержание элементов в шихте, моль						T, °C
	Fe	C	O	H	P	S	
I	200	10	12	20	1	–	400–1800
II	200	6-12	12	20	1	–	800–1600
III	–	100	10	-	1	–	400–1600
IV	–	100	10	-	1	0,5	400–1600

В результате моделирования, для каждого варианта получили графическую зависимость, позволяющую оценить качественные и количественные характеристики газовой фазы, образующейся при заданных условиях.

Результаты термодинамического моделирования поведения фосфора представлены на рис. 1–3. По результатам расчета для варианта I около 40 % от поступающего количества фосфора в интервале температур 400–600°C должно находиться в виде газообразных оксидов P_4O_{10} , P_4O_9 . С ростом температуры в газе возрастает доля фосфора в виде P_2 и PO (8–10 % от исходного количества фосфора). Изменение состава газовой фазы в зависимости от температуры в интервале 600-1100 °C (а) и 1000-1800 °C (б) по варианту I представлены на рис.1.

В расчете по варианту II изменяющимся параметром было содержание углерода в системе. При содержании углерода, соответствующем минималь-

но заданному, в зоне умеренных температур (до 800°C) наблюдается небольшое количество фосфора в газовой фазе (общее количество не превышает 2 % от исходного в системе). С ростом температуры и при увеличении количества углерода в системе в газовой фазе увеличивается количество простых оксидов и молекулярного фосфора: PO до 8%; P₂ от 4 до 6% и P₂O₃ до 4% от исходного количества фосфора. Изменение состава газовой фазы в зависимости от содержания углерода в системе по варианту II представлено на рис. 2.

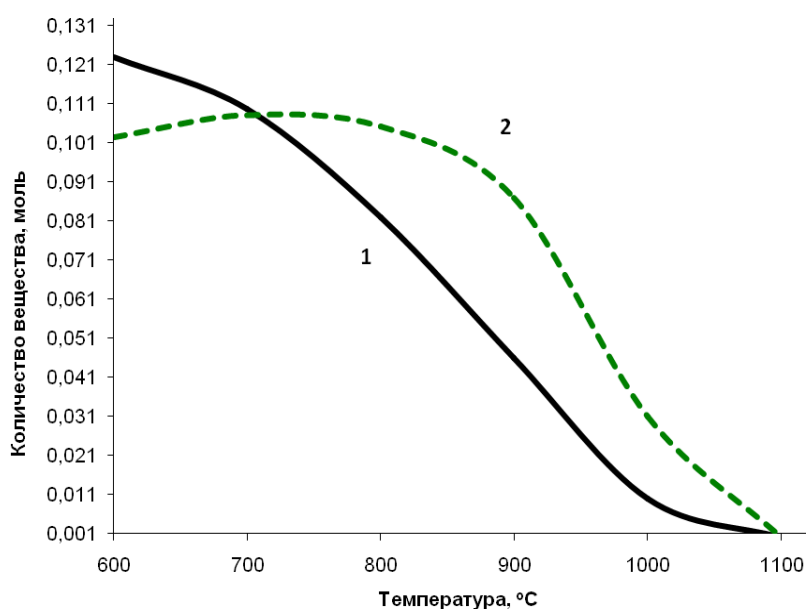
В результате расчетов по вариантам III и IV показано, что практически весь поступающий в систему фосфор находится в газовой фазе: до 800°C преимущественно в виде оксидов P₄O₉ и P₄O₁₀; в интервале температур 800–1200°C – P₄; при температурах от 1200 до 1600°C в виде PS и P₂. Изменение состава газовой фазы по вариантам III и IV в зависимости от температуры представлено на рис. 3.

Результаты расчетов показали термодинамическую возможность образования применительно к условиям доменной плавки таких газообразных соединений фосфора, как P₄O₈, P₄O₉, P₄O₁₀, P₂O₃, P₄, P₂, PO, PO₂, PS. Наибольшая доля при различных условиях приходится на соединения P₂O₃, P₂, PO, PO₂, PS. Следует отметить, что вероятность образования токсичного фосфина PH₃ крайне мала.

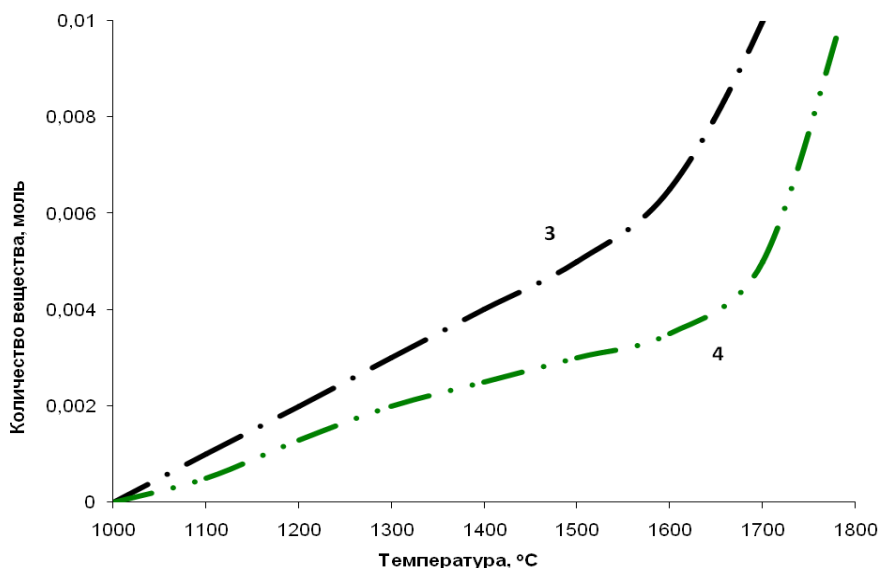
По результатам моделирования поведения фосфора, поступающего в доменную печь, можно сделать выводы о том, что фосфор железорудной части шихты связан в довольно стойкие соединения и его переход в газовую фазу затруднен рядом кинетических факторов и многостадийностью процесса. Фосфор кокса, наоборот, больше склонен к переходу в газовую фазу, легче образует новые химические связи, может газифицироваться при более низких температурах. В дальнейших исследованиях поведения фосфора в процессе выплавки чугуна и ферромарганца в доменной печи целесообразно рассматривать два независимых канала поступления фосфора в доменный процесс (железная руда и кокс), приводящих к формированию различных газообразных соединений фосфора.

Таким образом, можно обозначить два основных фактора, которые способствуют увеличению доли соединений фосфора в газовой фазе: темпера-

тура и окислительно-восстановительный потенциал. Рост температуры приводит к возрастанию доли соединений фосфора в газовой фазе, максимальное значение которой достигается при 1500–1600°C и составляет 8–10% масс. При отношении О/С, соответствующему восстановительным условиям в системе, степень перехода фосфора в газовую фазу при высоких температурах может увеличиться до 16–18% масс.



а)



б)

Рис. 1 – Изменение состава газовой фазы в зависимости от температуры в интервале 600–1100 °C (а) и 1000–1800 °C по варианту I:

1, 2, 4 – P_4O_{10} , P_4O_9 , PO ; 3 – P_2

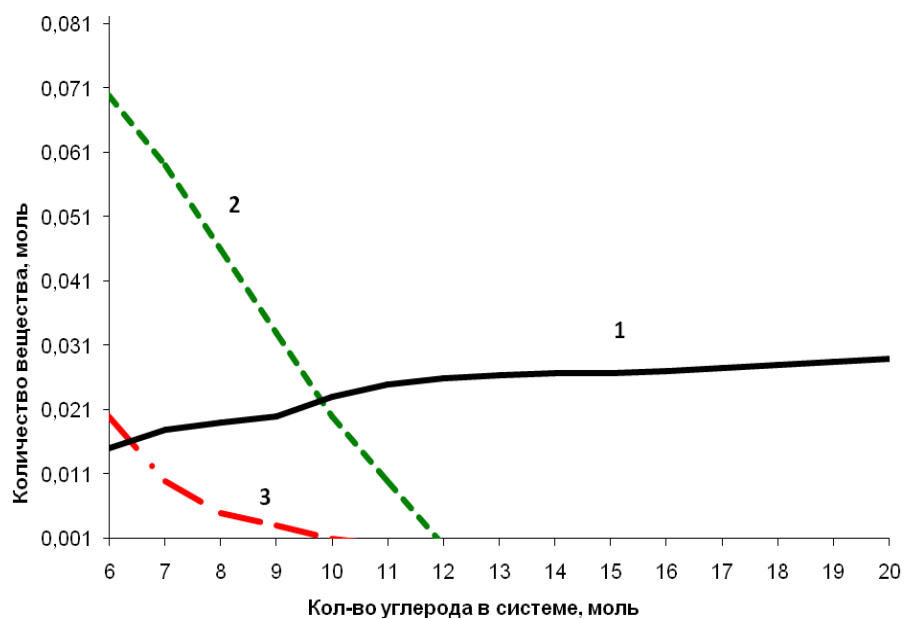


Рис. 2 – Изменение состава газовой фазы в зависимости от содержания углерода по варианту II:
1 – P₂, 2 - PO, 3 – P₂O₃;

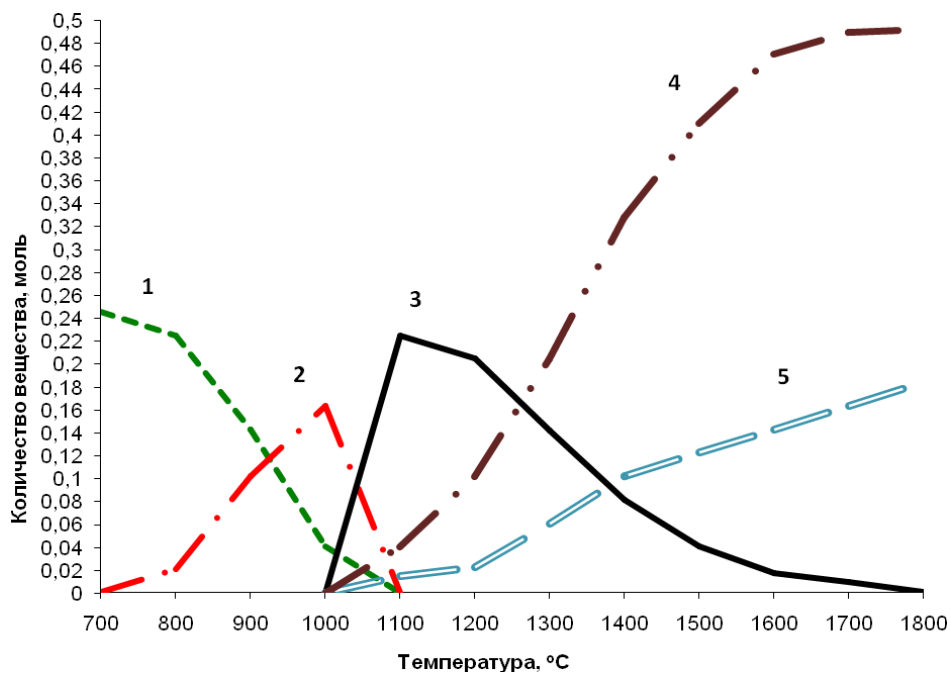


Рис. 3 – Изменение состава газовой фазы в зависимости от температуры по вариантам III и IV:
1, 2 – P₄O₁₀, P₄O₉; 3, 4, 5 – P₄, P₂, PS

БАЛАНСОВЫЕ РАСЧЕТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УДАЛЕНИЯ ФОСФОРА В ГАЗОВУЮ ФАЗУ В ПРОЦЕССЕ ДОМЕННОЙ ПЛАВКИ

По фактическим данным показателей доменных плавов ОАО «Косогорский металлургический завод» (КМЗ), имеющего в составе доменного цеха три доменных печи: полезным объемом 970 м³ (ДП № 1), 420 м³ (ДП № 2) и 740 м³ (ДП № 3), ОАО «Чусовской металлургический завод» (ЧМЗ) (данные по доменной печи № 2, объемом 1033 м³), ОАО «Нижнее-Тагильский металлургический комбинат» (НТМК) (доменная печь №5 объемом 2200 м³) были проведены балансовые расчеты, показывающие, какая доля фосфора в процентах от исходного содержания в шихте может содержаться в отходящих газах.

Количество фосфора, вносимого шихтой при выплавке чугуна, рассчитывали по уравнению:

$$M_{\text{фосф.ших}} = \frac{[P]_{\text{д.р}} M_{\text{д.р}}}{100} + \frac{[P]_{\text{агл}} M_{\text{агл}}}{100} + \frac{[P]_{\text{окат}} M_{\text{окат}}}{100} + \frac{[P]_{\text{окал}} M_{\text{окал}}}{100} + \\ + \frac{(P)_{\text{з.к.}} (A^d / 100) M_{\text{к}}}{100} + \frac{(P)_{\text{изв}} M_{\text{изв}}}{100} + \frac{(P)_{\text{д}} M_{\text{д}}}{100}, \quad (4)$$

где $M_{\text{фосф.ших}}$ – количество фосфора, вносимого шихтой, кг/т чугуна; $M_{\text{д.р}}$ – расход доменной руды, кг/т чугуна; $[P]_{\text{д.р}}$ – содержание фосфора в доменной руде, % масс.; $M_{\text{агл}}$ – расход агломерата, кг/т чугуна; $[P]_{\text{агл}}$ – содержание фосфора в агломерате, % масс.; $M_{\text{окат}}$ – расход окатышей, кг/т чугуна; $[P]_{\text{окат}}$ – содержание фосфора в окатышах, % масс.; $M_{\text{окал}}$ – расход окалины, кг/т чугуна; $[P]_{\text{окал}}$ – содержание фосфора в окалине, % масс.; $M_{\text{к}}$ – расход кокса, кг/т чугуна; $(P)_{\text{з.к.}}$ – содержание фосфора в золе кокса, % масс.; A^d – массовая доля золы в коксе, % масс.; $M_{\text{изв}}$ – расход известняка, кг/т чугуна; $(P)_{\text{изв}}$ – содержание фосфора в известняке, % масс.; $M_{\text{д}}$ – расход доломита, кг/т чугуна; $(P)_{\text{д}}$ – содержание фосфора в доломите, % масс.

Расчет количества фосфора, вносимого шихтой при производстве чугуна и ферромарганца на КМЗ дал следующие величины: $M_{\text{фосф.ших}} = 0,629$ кг/т пе-

редельного чугуна; $M_{\text{фосф.ших}} = 0,708$ кг/т литейного чугуна; $M_{\text{фосф.ших}} = 1,396$ кг/т ферромарганца.

Расчет количества фосфора, вносимого шихтой при производстве чугуна на ЧМЗ, дал следующую величину: $M_{\text{фосф.ших}} = 0,556$ кг/т ванадиевого чугуна.

Расчет количества фосфора, вносимого шихтой при производстве чугуна на НТМК, дал следующую величину: $M_{\text{фосф.ших}} = 0,326$ кг/т чугуна.

Анализ имеющихся данных по выплавке чугуна и ферромарганца в доменных печах КМЗ, ЧМЗ и НТМК позволил рассчитать распределение фосфора между продуктами плавки. Результаты расчета приведены в табл. 2. Полученные данные о распределении фосфора между продуктами плавки в процессе выплавки чугуна и ферромарганца в доменной печи показали, что не весь фосфор, содержащийся в шихтовых материалах, переходит в металл. При определенных условиях доменной плавки (температура, отношение О/С) существует возможность образования газообразных соединений фосфора.

Таблица 2. Распределение фосфора между продуктами плавки, % масс.

Выплавляемый продукт	Поступление фосфора				Переходит в		Вынос фосфора		
	с рудной частью	с коксом	с флюсом	с другими материалами	металл	шлак	со шлаками	с колошниковой пылью	в газовую фазу
Ферромарганец ОАО «КМЗ»	42,45	53,36	4,10	0,09	76,81	3,49	2,36	0,44	16,9
Передельный чугун ОАО «КМЗ»	47,67	47,86	4,35	0,12	93,60	0,06	0,13	1,31	4,93
Литейный чугун ОАО «КМЗ»	46,06	49,78	3,58	0,58	90,87	0,06	0,12	1,25	7,71
Чугун ОАО «ЧМЗ»	48,56	50,36	-	1,08	96,70	0,39	1,54	1,35	7,01
Чугун ОАО «НТМК»	28,36	69,19	-	2,45	94,64	2,52	0,95	1,83	3,06

С целью экспериментального подтверждения возможности образования газообразных соединений фосфора при восстановлении шихты в лаборатории кафедры экстракции и рециклинга черных металлов ГТУ «МИСиС» была проведена серия опытов по восстановлению шихты при температурах 600, 800, 900, 1000 и 1200°C. Шихтовые материалы включали в себя кокс, железорудный концентрат и апатит в виде минерала. В ходе экспериментов шихту восстанавливали в печи сопротивления в атмосфере водорода. Измеряемым параметрами были убыль массы шихты в ходе восстановления, а также массовые доли железа и фосфора.

Для проведения экспериментов использовали установку непрерывного взвешивания – печь сопротивления, оснащенную электронными весами с облегченной корзиночкой.

Схема установки непрерывного взвешивания представлена на рис. 4. Корзиночка с образцом, опущенная в высокотемпературную зону печи подвешена к аналитическим весам. Расход газа-восстановителя регулируют редукторами и контролируют с помощью реометров. Температура в печи определяется с помощью термопары и поддерживается термоконтролером.

Нагретую до заданной температуры печь продували азотом, затем подвешивали образец и выдерживали его до постоянного веса. Напускали в печь водород и перекрывали азот. Эти действия необходимы для того, чтобы вытеснить кислород воздуха из печи во избежание образования гремучей смеси при подаче водорода в печь.

Убыль веса образца фиксировали с помощью аналитических весов: первые 5 мин через каждую минуту, последующие 35 мин – через каждые три минуты.

Эксперимент включал в себя следующие этапы :приготовление шихты; проведение процесса восстановления; обработку полученных данных.

Шихта, используемая в опытах, состояла из железорудного концентрата Лебединского ГОКа, фосфорсодержащей добавки, в качестве которой использовался апатит и мелкодисперсного кокса. Апатит, изначально представленный в виде кускового материала, дробили и измельчали с использованием механической ступки, после чего все компоненты шихты просеивали через систему из 4-х сит, что обеспечило однородный фракционный состав шихты.

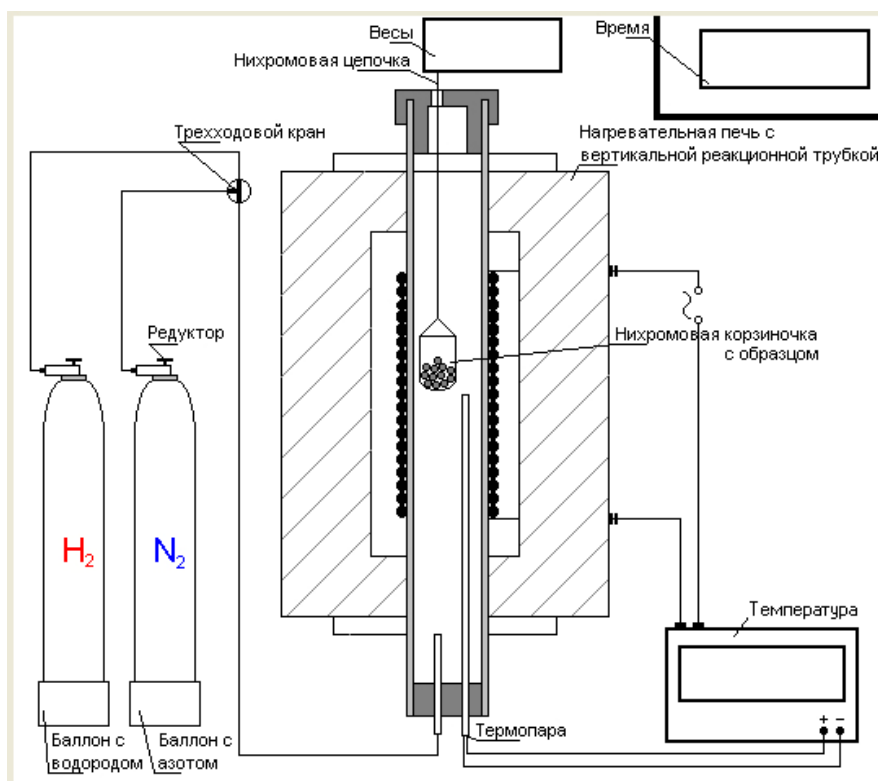


Рис. 4. Схема лабораторной установки непрерывного взвешивания

На стадии приготовления шихты измельченные компоненты смешивали в заданных условиями эксперимента пропорциях:

- железорудный концентрат 60% массы шихты,
- кокс 30% массы шихты,
- апатит 10% массы шихты.

Затем шихту перемешивали вручную, до появления однородного цвета, после чего изготавливали по 4 навески одинаковой массы для каждого эксперимента.

Эксперименты проводили при температурах 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 и 1250 °С. Для проведения экспериментов использовали печь сопротивления, обеспечивающую максимальную рабочую температуру до 1300°С. Печь была подключена к генератору водорода фирмы «Piel», что дает возможность проведения опытов в атмосфере газа–восстановителя. К печи так же был осуществлен подвод азота, с помощью которого осуществляется продувка печи, необходимая в целях безопасности. Навеску шихты, засыпан-

ную в керамический тигель и предварительно взвешенную на электронных весах с точностью до 0,001 г, погружали в печь при заданной температуре и восстанавливали в течении 50 мин. После этого тигель извлекали из печи и повторно взвешивали.

Результатами каждого эксперимента являлись убыль массы образца в ходе восстановления и данные химического анализа на фосфор до и после восстановления. Исходя из этих результатов, делали вывод об улете фосфора в ходе эксперимента с газовой фазой. Результаты экспериментов приведены в табл. 3 и на рис. 5.

Таблица 3. Результаты экспериментов

№	T, °C	Масса до опыта, г	Масса после опыта, г	Убыль массы, г	Содержание Р до опыта		Содержание Р после опыта		Удалилось фосфора	
					г	%	г	%	г	%
1	600	20,21	18,98	1,23	0,291	1,44	0,275	1,45	0,016	5,434
2	700	20,02	18,75	1,27	0,270	1,35	0,241	1,28	0,029	10,86
3	800	20,00	16,81	3,19	0,288	1,44	0,256	1,52	0,032	11,28
4	900	20,02	19,21	0,81	0,288	1,44	0,261	1,36	0,027	9,377
5	1000	19,95	15,45	4,475	0,257	1,29	0,232	1,5	0,025	9,803
6	1100	20,00	14,66	5,34	0,288	1,44	0,233	1,59	0,055	19,06
7	1250	19,99	13,64	6,35	0,288	1,44	0,237	1,74	0,051	17,55

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что вопреки общепринятому мнению часть фосфора, поступающего в доменную печь с шихтовыми материалами, не переходит в чугун, а распределяется между отходящим газом, колошниковой пылью, шламами и шлаком.

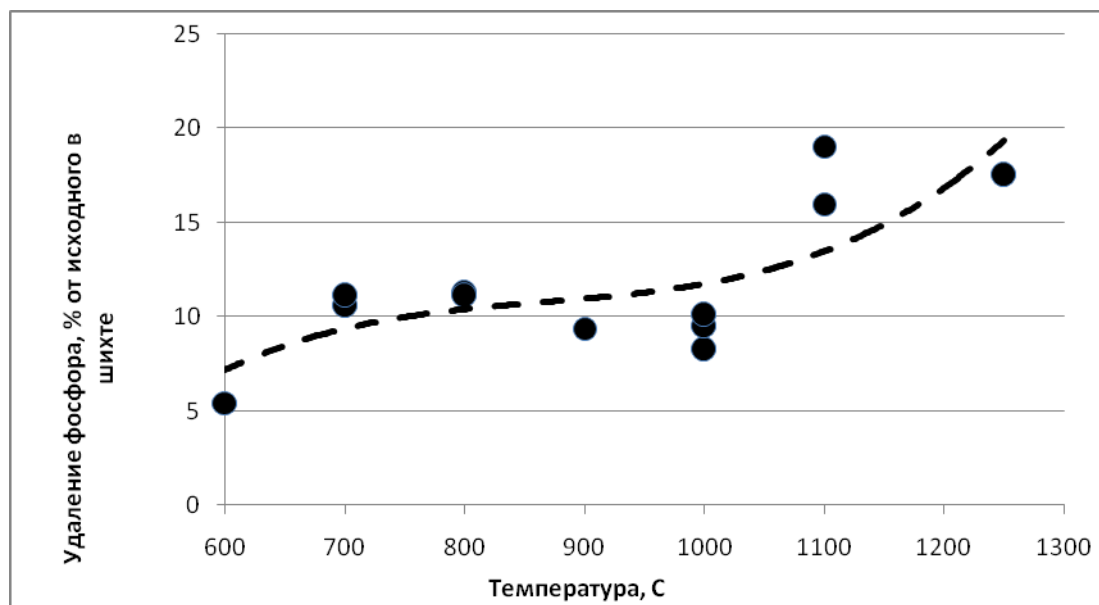


Рис. 5. Влияние температуры на степень удаления фосфора в газовую фазу

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ФОСФОРА В ДОМЕННОЙ ПЕЧИ ПРИ ВЫПЛАВКЕ ФЕРРОМАРГАНЦА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Целью исследований явилось изучение поведения фосфора при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца в доменной печи № 2 (полезный объем печи 420 м³) «КМЗ». Было определено распределение фосфора между фазами на основе анализа 24 текущих плавов. В качестве марганецсодержащего сырья были использованы казахстанская карбонатная руда и южно-африканская руда. Состав шихтовых материалов приведен в табл. 4.

Состав металла и шлака изученных плавов приведен в табл. 5.

Таблица 4. Химический состав шихтовых материалов, % масс.

Компонент шихты	Mn	Fe	P	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
Карбонатная руда	38,67	4,64	0,027	9,43	11,07	1,51	1,16
Южно-африканская руда	38,54	3,92	0,020	4,49	14,34	0,10	2,89
Зола кокса	0,25	5,41	0,379	48,82	5,77	28,21	2,51
Концентрат сидерита	1,96	50,15	0,006	5,21	1,78	1,86	11,04
Доломит	0,028	0,29	0,023	2,44	30,06	0,73	20,10
Шунгит*	0,40	2,31	–	85,41	1,01	6,92	0,73

* Шунгит содержит 37,67% С

Таблица 5. Химический состав высокоуглеродистого (6–7% С) ферромарганца и шлака, % масс.

№ плавки	Металл			Шлак*						
	Mn	Si	P	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Осн.
1	76,95	0,50	0,11	12,69	0,0103	32,54	39,58	6,90	5,93	1,22
2	76,78	0,74	0,11	12,51	0,0115	33,39	38,97	6,79	6,04	1,17
3	76,7	1,01	0,11	11,86	0,0137	33,15	39,67	6,86	5,87	1,20
4	76,71	0,82	0,13	11,45	0,0126	33,21	39,65	7,00	6,27	1,19
5	76,07	1,01	0,12	8,66	0,0115	33,20	42,13	7,37	6,18	1,27
6	77,2	1,38	0,12	9,25	0,0115	33,46	41,37	7,42	6,20	1,24
7	77,2	0,47	0,12	9,43	0,0103	31,46	42,41	7,32	7,00	1,35
8	77,7	1,70	0,11	7,41	0,0126	33,47	42,46	7,59	6,79	1,27
9	77,03	1,59	0,12	10,77	0,0137	33,24	41,15	6,97	5,61	1,24
10	77,37	1,17	0,12	8,33	0,0115	33,25	42,60	7,19	5,94	1,28
11	76,87	0,67	0,10	12,55	0,0126	32,60	40,37	6,78	5,60	1,24
12	77,87	0,96	0,11	11,27	0,0103	32,36	41,01	6,65	5,73	1,27
13	77,95	1,05	0,10	9,87	0,0103	33,21	41,49	7,09	6,00	1,25
14	77,7	1,43	0,11	8,10	0,0115	33,39	43,46	7,21	5,70	1,30
15	77,7	1,36	0,12	7,15	0,0126	33,58	43,07	7,36	6,71	1,28
16	77,7	0,83	0,10	10,31	0,0126	32,36	41,47	7,11	6,50	1,28
17	78,2	1,29	0,12	10,15	0,0137	32,61	41,55	7,14	6,40	1,27
18	76,7	1,8	0,12	7,00	0,0103	33,82	42,93	7,89	6,18	1,27
19	77,2	1,98	0,11	5,95	0,0103	33,14	44,28	7,97	6,16	1,34
20	77,7	1,7	0,12	6,19	0,0115	33,21	43,66	7,78	6,54	1,31
21	78,54	1,35	0,12	8,82	0,0126	32,99	42,71	6,98	6,30	1,29
22	78,54	1,05	0,11	7,89	0,0103	33,38	42,86	7,70	6,09	1,28
23	78,37	0,52	0,10	8,65	0,0126	32,89	42,81	7,25	6,35	1,30
24	77,53	1,41	0,11	9,27	0,0126	33,02	41,86	7,29	6,55	1,27

* Состав шлака – средний между составами верхнего и нижнего шлаков.

Основные показатели работы доменной печи №2, необходимые для расчета распределения фосфора между фазами, за период проведения исследований плавов приведены ниже:

Расход смеси марганцевых руд, кг/т ферромарганца	2670
Соотношение карбонатной и южно-африканской руды,	60/40
Содержание марганца в рудной смеси, %	38,73
Расход кокса, кг/т ферромарганца	1525
Содержание золы в коксе, %	12,77
Расход обожженного сидерита, кг/т ферромарганца	62
Расход доломита, кг/т ферромарганца	55
Расход шунгита, кг/т ферромарганца	62
Выход шлака, т/т ферромарганца	0,996

Компонентами шихты, которые вносят фосфор, являлись марганцевые руды, зола кокса, концентрат обожженного сидерита и доломит. Количество фосфора, вносимого шихтой $M_{ш}$ (кг/т ферромарганца), рассчитывали по уравнению

$$M_{ш} = \frac{([P]_{к.р} 0,6 + [P]_{ю-а.р} 0,4) M_{м.р.}}{100} + \frac{[P]_{з.к} (A^d / 100) M_{к.}}{100} + \frac{[P]_{ос} M_{ос}}{100} + \frac{[P]_{д} M_{д}}{100}, \quad (7)$$

где $[P]_{к.р}, [P]_{ю-а.р}$ – содержание фосфора в марганцевой карбонатной и южно-африканской руде, %; $M_{м.р.}$ – расход смеси марганцевых руд, кг/т ферромарганца; $[P]_{з.к}$ – содержание фосфора в золе кокса, %; A^d – содержание золы в коксе, %; $M_{к.}$ – расход кокса, кг/т ферромарганца; $[P]_{ос}$ – содержание фосфора в обожженном сидерите, %; $M_{ос}$ – расход обожженного сидерита, кг/т ферромарганца; $[P]_{д}$ – содержание фосфора в доломите, %; $M_{д}$ – расход доломита, кг/т ферромарганца.

Расчет по уравнению (7) дает величину $M_{ш} = 1,4006$ кг/т. Следовательно, такое количество фосфора вносилось шихтовыми материалами на каждую тонну выплавляемого высокоуглеродистого ферромарганца в период проведения экспериментальных плавов. Анализ слагаемых уравнения (7) показывает, что смесь марганцевых руд вносит 46,13% от общего количества фосфора,

вносимого шихтовыми материалами; кокс – 52,70%, обожженный сидерит – 0,27%, доломит – 0,90%.

Количество фосфора, уносимого с отходящими газами, рассчитывали по уравнению

$$M_{o.g} = M_{ш} - ([P]_{ф} \cdot 10 + [P]_{шл} \cdot 10 \cdot 0,996) \quad (8)$$

где $M_{o.g}$ – количество фосфора, уносимого с отходящими газами, кг/т ферромарганца; $M_{ш}$ – количество фосфора в шихте, кг; $M_{шл}$ – количество фосфора в шлаке, кг/т ферромарганца; $[P]_{ф}$ – содержание фосфора в ферромарганце; $[P]_{шл}$ – содержание фосфора в шлаке; 0,996 – выход шлака, т/т ферромарганца.

По результатам расчета определены значения коэффициентов распределения фосфора между фазами при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца (рис. 6).

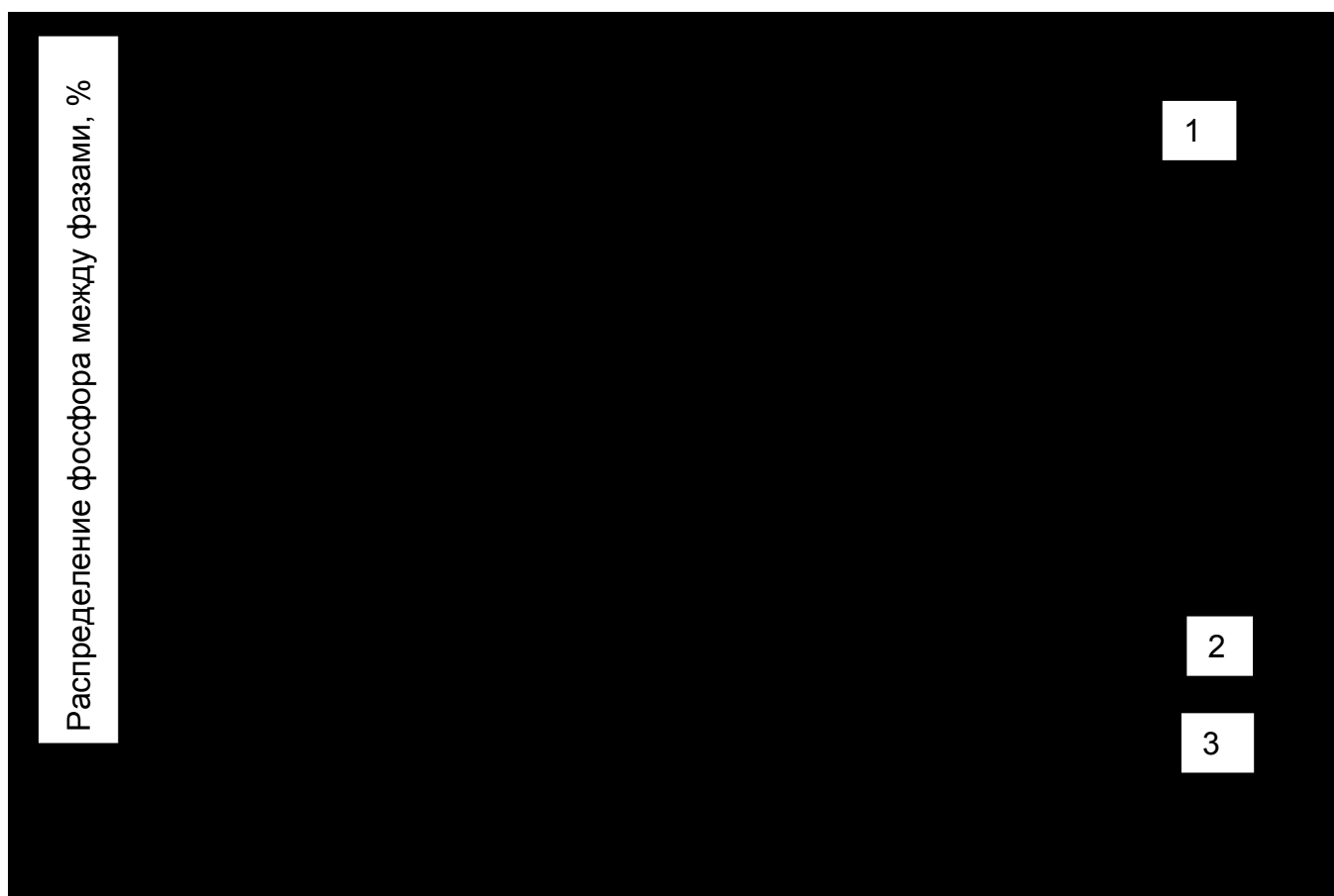


Рис. 6. Распределение фосфора между фазами при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца в доменной печи
1-металл; 2-улет и потери; 3-шлак

Анализ полученных результатов показывает, что при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца в доменной печи основная масса фосфора (80,92% – среднее по 24 плавкам), вносимый шихтовыми материалами, переходит в металл. Это связано с тем, что уже при температурах выше 820°C получает развитие реакция восстановления трехкальциевого фосфата – основного фосфорсодержащего минерала, а восстановленное железо активно поглощает фосфор, препятствуя его улету с отходящими газами. При температурах, когда получает развитие реакция восстановления оксида марганца, образовавшиеся фосфиды железа растворяются в жидком марганце. В шлак переходит весьма незначительная доля фосфора 3,66%; улетает с отходящими газами 15,42%. Полученные результаты хорошо согласуются с данными о распределении фосфора между фазами при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца в рудно-термических печах.

Выводы

1. Подробно рассмотрены вопросы поведения фосфора в процессе доменной плавки. Определены фосфорсодержащие соединения компонентов доменной шихты, исследованы механизмы восстановления этих соединений.

2. Методом термодинамического моделирования определены газообразные соединения фосфора, образование которых возможно в условиях доменной плавки. Показано, что рост температуры приводит к возрастанию доли соединений фосфора в газовой фазе, максимальное значение которой достигается при 1500–1600°C и составляет 8–10% масс. Вероятность образования фосфина PH_3 по результатам расчетов крайне мала. При отношении O/C , соответствующему восстановительным условиям в системе, степень перехода фосфора в газовую фазу при высоких температурах может увеличиться до 16–18% масс.

3. Проведены балансовые расчеты распределения фосфора при выплавке чугуна в доменной печи по данным промышленных плавов на ОАО «КМЗ», ОАО «ЧМЗ» и ОАО «НТМК», анализ результатов которых дал основание утверждать, что не весь фосфор, приходящий с шихтовыми материалами, переходит в металл. При определенных условиях доменной плавки (темпера-

тура, отношение O/C) часть фосфора в виде газообразных соединений фосфора удаляется из доменной печи с отходящими газами.

4. Экспериментально подтвержден факт улета части фосфора шихты в виде газообразных соединений в процессе термической обработки в температурном интервале 600–1200°C в восстановительных условиях смесей, отвечающих по составу шихте доменной плавки.

5. По итогам расчетных и экспериментальных данных определены коэффициенты распределения фосфора между фазами в доменной печи. Для передельного чугуна коэффициент перехода фосфора в чугун составляет $\eta_{\text{чуг}} = 0,90\text{--}0,94$, в газ $\eta_{\text{газ}} = 0,04\text{--}0,06$, в шлак $\eta_{\text{шл}} = 0,01\text{--}0,02$; для литейного чугуна соответственно: $\eta_{\text{чуг}} = 0,90\text{--}0,92$, $\eta_{\text{газ}} = 0,06\text{--}0,08$, $\eta_{\text{шл}} = 0,01\text{--}0,02$; для ферромарганца: $\eta_{\text{мет}} = 0,75\text{--}0,80$, $\eta_{\text{газ}} = 0,15\text{--}0,20$, $\eta_{\text{шл}} = 0,03\text{--}0,05$.

6. Исследование результатов промышленных плавов высокоуглеродистого ферромарганца в доменной печи показало, что основная масса фосфора (80,92% – среднее по 24 плавкам), вносимый шихтовыми материалами, переходит в металл. Это связано с тем, что уже при температурах выше 820°C получает развитие реакция восстановления трехкальциевого фосфата – основного фосфорсодержащего минерала марганцевой руды, а восстановленное железо активно поглощает фосфор, препятствуя его улету с отходящими газами. При температурах, когда получает развитие реакция восстановления оксида марганца, образовавшиеся фосфиды железа растворяются в жидком марганце. В шлак переходит весьма незначительная доля фосфора 3,66%; улетает с отходящими газами 15,42%.

Основные положения диссертации изложены в работах:

1. Грошкова А.Л., Полулях Л.А., Травянов А.Я., Дашевский В.Я., Юсфин Ю.С. Распределение фосфора между фазами при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца в доменной печи // Изв. вузов. Черная металлургия. 2007. № 11. с. 12-16
2. A.L. Groshkova, L.A. Polulyakh, A.Ya. Travyanov, V.Ya. Dashevskii, and Yu.S. Yusfin Phosphorus distribution between phases in smelting high-carbon ferromanganese in the blast furnace // Steel in translation, volume 37, number 11, march 2007, p. 904-907
3. Полулях Л.А., Дашевский В.Я., Травянов А.Я., Юсфин Ю.С., Петелин А.Л. Поведение фосфора в доменной печи при выплавке чугунов и доменного ферромарганца // Изв. вузов. Черная металлургия. 2009. № 3. с. 3-5
4. Полулях Л.А., Травянов А.Я., Дашевский В.Я., Юсфин Ю.С., Петелин А.Л. Распределение фосфора между фазами при выплавке чугуна и ферромарганца в доменной печи // Черные металлы. 2009, май. с. 9-12.
5. L.A. Polulyakh, V.Ya. Dashevskii, A.Ya. Travyanov, Yu.S. Yusfin and A.L. Petelin Behavior of phosphorus in the blast furnace in smelting hot metal and ferromanganese // Steel in translation, volume 39, number 3, march 2009, p. 187-189

Благодарности

Автор выражает благодарность за ценные обсуждения и полезные консультации по теме диссертации заведующему кафедрой, профессору, д.т.н. Юсфину Ю.С., а также профессору, д.ф.-м.н. Петелину А.Л. за помощь в выполнении работы и благожелательное отношение.