

through a minimum. Analysis of the equation of dependence of the concentration of oxygen in the melt on the elements-deoxidizers contents for the presence of extremum possible to obtain an equation for determining the content of a stronger element-deoxidizer, wherein the oxygen concentration is the lowest. A thermodynamic analysis of the joint influence of aluminum and silicon on the solubility of oxygen in the melts of Fe–Co system has been performed. Deoxidation reaction products may be formed as mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) and kyanite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). The presence of silicon in the melt enhances the deoxidizing ability of aluminum: insignificantly in the case of formation of compound $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ and significantly in the case of formation of compound $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Oxygen solubility curves in the case of formation of compound $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ pass through a minimum, the position of which depends on the content of aluminum in the melt and is not dependent on the silicon content. The aluminum content in the minimum points is insignificantly reduced from iron to cobalt as in the case of melts of Fe–Co–Al. Further additives are aluminum leads to an increase in oxygen concentration. Areas of compounds Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ and SiO_2 depending on aluminum and silicon contents in the melt are determined.

Keywords: thermodynamic analysis, complex deoxidation, Fe-Co melts, aluminum, silicon, oxygen solubility.

REFERENCES

1. Aleksandrov A.A., Dashevskij V.Ja. *Metally*. 2014. № 2. Pp. 16–22.
2. Aleksandrov A.A., Dashevskij V.Ja. *Metally*. 2013. № 6. Pp. 21–25.
3. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* (Deoxidation of metals). Moscow: Metallurgija. 1975. 504 p.
4. Fujisawa T., Suzuki M., Wanibe Yo., Sakao H. *Tetsu to Hagane*. 1986. Issue 72. No. 2. Pp. 46–51.
5. Dashevskii V.Ya., Makarova N.N., Grigorovich K.V. etc. *ISIJ International*, 2005. Issue 45. No 1. Pp. 8–11.
6. Beljanchikov L.N. *Jelektrometallurgija*. 2009. № 4. Pp. 16–22.
7. Dashevskij V.Ja. *Fiziko-himicheskie osnovy raskislenija zhelezonikelevyh splavov* (Physico-chemical basis deoxidation ferro-nickel alloys). Moscow: Fizmatlit. 2011. 152 p

Received March 26, 2014

УДК 669.046.545

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА УДАЛЕНИЯ ФОСФОРА ИЗ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ В ГАЗОВУЮ ФАЗУ

И.А. Краснянская, инженер-программист

Г.С. Подгородецкий, к.т.н., зав кафедрой «Экстракции и рециклинга черных металлов»

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Москва, Россия)

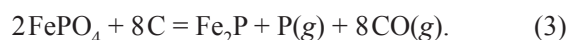
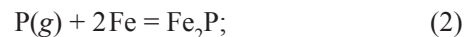
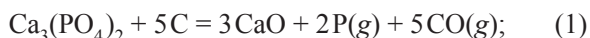
Аннотация. Проведено экспериментальное исследование поведения фосфора в оксидных расплавах системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ с целью определить возможность газовой дефосфорации оксидных расплавов. Для определения факторов, влияющих на степень удаления фосфора из оксидного расплава в газовую фазу, были проведены серии экспериментов с различной основностью (CaO/SiO_2) и продувкой N_2 , Ar и смесью $\text{CO} + \text{CO}_2$ с различным соотношением CO/CO_2 . В ходе исследования было установлено, что основным фактором, влияющим на переход фосфора из оксидного расплава в газ, является основность. При основности, равной 1,0 и ниже, наблюдается газовая дефосфорация оксидного расплава. При большем значении основности переход фосфора из оксидного расплава в газ не наблюдается. Наблюдаемая закономерность подтверждается расчетами по теории регулярных ионных растворов для кислых шлаков, проведенными для различных значений основности. Расчетным путем установлено, что при основности 1,05 и ниже, активность SiO_2 превышает активность CaO , и SiO_2 вытесняет P_2O_5 из прочного соединения с CaO , чем обусловлено создание благоприятных условий для перехода фосфора из оксидного расплава в газовую фазу.

Ключевые слова: газовая дефосфорация, оксидный расплав, теория регулярных ионных растворов, кислый шлак.

E-MAIL: iakrasnyanskaya@gmail.com

Известно, что в доменной печи практически весь фосфор, поступающий с шихтовыми материалами, переходит в чугун. В работе [1] впервые показано, что при доменной плавке в газ может переходить до 5–7% фосфора и до 10% и более при плавке ферромарганца. Весь остальной фосфор переходит в металл, а значит единственным способом получить чистый по фосфору чугун – это работа на сырьевых материалах с низким содержанием этого элемента.

Фосфор, попадающий в доменную печь, переходит в чугун, восстанавливаясь по реакциям:



При 1500 °С изменение энергии Гиббса реакций (1)–(3) и значения констант равновесия будут иметь следующие величины (по данным программы термодинамического моделирования HSC Chemistry 6.0): $\Delta G_1^0 = 263,3$ кДж/моль; $K_{p1} = 1,7 \cdot 10^{-8}$; $\Delta G_2^0 = -185,6$ кДж/моль; $K_{p2} = 2,9 \cdot 10^5$; $\Delta G_3^0 = -1292,2$ кДж/моль; $K_{p3} = 1,2 \cdot 10^{38}$.

Поскольку восстановление фосфорсодержащих соединений идет одновременно с восстановлением же-

леза, то газообразный элементарный фосфор активно растворяется в свежавосстановленном железе, образуя фосфиды, чему способствует наличие столба шихты в доменной печи. Тем не менее, 5 – 10 % фосфора все же покидают печь с отходящими газами [1]. При основностях шлаков доменного процесса 0,9 – 1,2 в шлаке отсутствуют прочные соединения фосфора, что способствует переходу оставшейся части фосфора в металл. Для эффективной дефосфорации металла в доменных печах с переводом фосфора в шлаковую фазу необходимо поддерживать его основность на уровне 2,5 – 2,7, что практически недостижимо [2].

В ряде процессов жидкофазного восстановления отсутствует столб шихтовых материалов и плавление и восстановление материалов происходит в жидкой шлаковой ванне. Углерод угля восстанавливает железо из оксидов железосодержащих материалов с образованием чугуна, оксиды пустой породы переходят в шлак. Часть легковосстановимых элементов, таких как Zn, Pb, Ag, Na, K восстанавливается и переходит в газопылевую фазу. В работе [3] отмечается, что в процессе Ромелт значительная часть фосфора может оставаться в шлаке (до 65 – 85 % всего поступившего в печь фосфора) и часть фосфора может удаляться с отходящими газами (до 5 – 10 %). Эта особенность поведения фосфора в процессах жидкофазного восстановления использована в процессе Hismelt, в котором степень перехода фосфора в чугун не превышает 10 – 15 %, и основная часть фосфора переходит в шлак [4].

В целом поведение фосфора в процессах жидкофазного восстановления может быть описано следующим образом. При наличии в системе контактирующих фаз жидкого металла (чугуна) и шлака распределение между ними фосфора определяется температурой, окисленностью (содержание FeO в шлаке) и основностью шлака. Однако в отличие от дефосфорации металла при получении чугуна в жидкофазном процессе говорить надо скорее не о дефосфорации металла, а о создании условий, препятствующих переходу фосфора из шлакового расплава в металл. В жидкофазных процессах окисленность шлака всегда больше, чем в доменном процессе (в доменных шлаках содержание FeO не более 0,5 %, в шлаках процессов Ромелт и Hismelt – до 6 %). Кроме того, температура конечного металла на 50 – 200 °С меньше, чем в доменной печи и составляет 1300 – 1450 °С (температура доменного чугуна на выпуске 1500 °С). Таким образом, при переработке одинакового сырья в доменных печах и в печах жидкофазного восстановления содержание фосфора в чугуне в последних будет всегда меньше, чем в доменном. Так, в процессе Hismelt типичное содержание фосфора в чугуне 0,02 – 0,04 % [4], аналогично в процессе Ромелт – 0,02 % [3].

В процессе Ромелт, в зависимости от величин температуры, основности и окисленности шлака можно создать условия как для перехода фосфора в металл

(как в доменной печи), так и в шлак (по аналогии с процессом дефосфорации стали). В опытных плавках [3] в металл переходило до 80 % фосфора при основности 0,65 – 0,75 и содержании $Fe_{общ}$ в шлаке 1 – 2 % (коэффициент распределения фосфора $(P)/[P] = 0,2 – 0,4$). При основности 1,1 – 1,2 в шлак переходило до 65 – 85 % P, в металл – 5 – 25 %, в газ – 5 – 10 %.

Несмотря на то, что основность шлака в данном процессе намного ниже основности, которую имеют шлаки сталеплавильных процессов (в 2 раза и более), тем не менее удаление фосфора в шлаковую фазу значительно. Многие исследователи отмечают, что эффективность удаления фосфора из металла в шлаковую фазу во многом определяется тем, в какой фазе присутствует фосфор в шлаке [5 – 7]. По результатам исследований можно сделать общий вывод, что при соотношении в шлаке CaO/SiO_2 , равном 1, фосфор в шлаке находится в аморфной фазе вместе с оксидом железа, оксид кальция связан в монокальциевый силикат с оксидом кремния и в данной фазе фосфор не присутствует. При увеличении основности оксиды кальция и кремния образуют твердый раствор, соответствующий двухкальциевому силикату, и с этим соединением фосфор прочно связывается, вплоть до полного его перехода из аморфной богатой железом фазы в соединение с двухкальциевым силикатом. Такое его распределение обеспечивает максимально эффективную дефосфорацию металла шлаком, а также, по некоторым источникам [8], делает возможным дальнейшее использование сталеплавильных шлаков в качестве альтернативы фосфорной руде для производства фосфора.

Как следует из приведенных литературных данных, при относительно низких основностях (менее 1) фосфор связан не в фосфат кальция, который принято считать самым прочным соединением, способным связать фосфор с компонентами шлака, а остается в аморфной фазе с оксидом железа. Поскольку оксид фосфора при температурах жидкофазного восстановления (1400 – 1500 °С) обладает давлением выше атмосферного, то можно утверждать, что в данном процессе есть условия для его перехода в газовую фазу. Удаление фосфора в газовую фазу исключает возможность дальнейшей рефосфорации металла, а также исключается достижение шлаком предела фосфатной емкости, после которого дальнейшая дефосфорация становится неэффективной.

Из вышеприведенного анализа поведения фосфора в процессах жидкофазного восстановления можно сделать вывод о возможности получения особо чистых по фосфору чугунов, комбинируя окислительные и восстановительные условия, в том числе при разделении шлаковой ванны на плавильную и восстановительную зоны. Авторами была поставлена задача исследовать механизм удаления фосфора в газовую фазу с целью определения возможности получения чистого по фосфору материала в двухзонной печи жидкофазного восстановления.

Эксперименты проводились с целью исследовать поведение фосфора в оксидном расплаве, содержащем оксиды CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃. Поскольку состав шлаков жидкофазных процессов типа Ромелт, Hismelt и т.д. аналогичен составу доменного шлака, то в качестве исходных компонентов использовали доменный шлак ОАО «Тулачермет», оксид кремния SiO₂ и фосфорный ангидрид P₂O₅. Химический состав исходной шихты для проведения экспериментов представлен в табл. 1.

Прежде всего, необходимо было определить, возможен ли переход фосфора в газ в процессе нагрева материалов до образования расплава. Для этого был проведен эксперимент (табл. 2, № 1) без добавления оксида кремния, т. е. на исходной основности шлака и без продувки. Шлак высушивали в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 1 ч. 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 Таммана и нагревали вместе с печью до температуры 1500 °С в течение примерно 5 ч. После полного расплавления материалов тигель с расплавом выдерживали при данной температуре в течение 30 мин. 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 содержания 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

Таблица 1

Химический состав исходного доменного шлака

Компонент	Содержание, % (по массе) при основности		
	0,7	0,5	0,3
FeO	0,3	0,2	0,2
Fe ₂ O ₃	20	20	20
CaO	26,3	21,5	15,1
MgO	3,9	3,2	2,2
SiO ₂	39,7	46,6	55,9
Al ₂ O ₃	3,5	2,8	2,2
P ₂ O ₅	2,3	2,3	2,3
S	0,9	0,7	0,5

после полного расплавления материала в тигле начинали продувку через фурмы, изготовленные из алундовых трубок и погружаемых в расплав (эксперименты № 1 – 4 проводили без продувки). Расплавленный шлак продували азотом, аргоном, монооксидом и диоксидом углерода, смесями газов при общем количестве подаваемого в расплав дутья 10 л/мин, что достаточно для осуществления барботажа. По ходу продувки отбирали пробы стальным пробоотборником. Эксперименты проводили по следующим вариантам:

- без продувки с различной основностью;
- с продувкой инертным газом (азотом или аргоном) с различной основностью;
- с продувкой газовой смесью с различным содержанием СО.

Эксперименты № 1 – 4 проводились без продувки. Тигли с расплавом выдерживались в печи при температуре 1500 °С в течение 30 мин после расплавления. В экспериментах № 5 – 10 по ходу продувки отбирали пробы каждые 3 мин, общая длительность продувки – 15 мин. Как показали результаты химического анализа отобранных проб, длительность продувки никак не влияет на скорость удаления фосфора, так как пробы, отобранные в разные периоды продувки, не отличались по содержанию фосфора более чем на величину, равную относительной ошибке химического анализа (±5 % отн.). Наибольшая степень удаления фосфора в

Таблица 2

Результаты экспериментов

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
	6	0,66	Аргон	2	15
	7	0,66	Азот	12	15
	8	0,46	Азот	92	15
3	9	0,66	10 % СО + 90 % Аг	6	15
	10	0,46	50 % СО + 50 % Аг	88	15

* Отношение разности исходного и конечного содержания фосфора в расплаве к исходному $\frac{P_{исх.} - P_{кон.}}{P_{исх.}} \cdot 100 \%$.

газовую фазу была достигнута при основности расплава, равной 0,29, в отсутствие продувки. Можно заметить, что значительное увеличение степени удаления фосфора наблюдается при снижении основности расплава до значений 0,7 и менее. Изменение характера продувки (содержания CO) не оказывает заметного влияния на степень удаления. Однако из табл. 2 видно, что при одинаковых значениях основности шлакового расплава степень удаления фосфора в газ при продувке азотом больше, чем при продувке аргонном или газовой смесью с добавлением CO. Несмотря на то, что этот факт пока не находит объяснения, очевидна следующая общая тенденция: при снижении основности степень удаления фосфора в газ увеличивается, причем влияние основности является определяющим по сравнению с другими факторами – характер дутья, длительность продувки.

Проведен расчет активности SiO₂, CaO и P₂O₅ в расплаве с использованием теории регулярных ионных растворов для кислых шлаков. В соответствии с методикой, изложенной в работе [9], активность компонентов расплава с содержанием оксида кремния SiO₂ ≥ 1/3 определяется по следующим выражениям:

$$a_{SiO_2} = x_1 \exp \left\{ \frac{1}{RT} \left(\sum_{i=2}^k x_i Q_{1i} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij} + 4 \left(4x_1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \sum_{i=2}^k x_i q_i - 2 \left(4x_1 - \frac{1}{\varepsilon} \right)^2 \sum_{i=2}^k x_i q_i \right) \right\}; \quad (5)$$

$$a_{Me_{v_s^+} O_{v_s^-}} = x_i^{v_s^+} \exp \left\{ \frac{1}{RT} \left(\sum_{i=1}^{s-1} x_i Q_{is} + \sum_{i=s+1}^k x_i Q_{si} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij} - 2 \frac{v_s^-}{v_s^+} \left(4x_1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \sum_{i=2}^k x_i q_i - 2 \left(4x_1 - \frac{1}{\varepsilon} \right)^2 \sum_{i=2}^k x_i q_i + \left(4x_1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) q_s \right) \right\}, \quad (6)$$

где *s* – номер компонента расплава (оксиду кремния соответствует номер 1); *k* – всего компонентов; *x* – моль-

Таблица 3

Энергии смешения компонентов, кДж/моль

Компонент	2	3	4	5	6	7
	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1 SiO ₂	20	-100	-200	0	0	0
2 Al ₂ O ₃		-66	-25	0	0	20
3 CaO			30	-10	-39,7	-201
4 MgO				0	-39,7	0
5 FeO					0	0
6 Fe ₂ O ₃						0

ная доля компонента; *q* – полимеризационные энергетические параметры, Дж/моль; *Q* – энергии смешения, Дж/моль.

По данным [9 – 11] приняты следующие величины энергий смешения компонентов *Q_{ij}* (табл. 3).

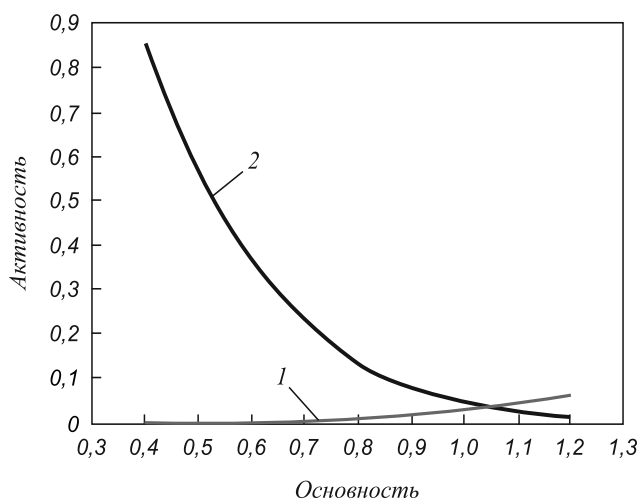
В работе [10] предлагаются следующие величины полимеризационных энергетических параметров, кДж/моль:

Компонент	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
<i>q_i</i>	0	26,4	34,7	9,6	0	0

По результатам расчетов для различных значений основности (0,4 – 1,2) получены значения активностей SiO₂ и CaO, представленные на рисунке.

Из рисунка видно, что активность оксида кремния при относительно высокой основности (больше 1,05) меньше активности оксида кальция, при основности ≈ 1,05 активности оксидов кремния и кальция примерно равны и с дальнейшим понижением основности активность оксида кремния становится больше активности оксида кальция. Таким образом, можно сделать вывод, что при значениях основности, при которых активность SiO₂ больше активности CaO, оксид кремния «вытесняет» оксид фосфора из соединения с кальцием, и создаются условия для выделения фосфора в газ, что подтверждается экспериментами: при основностях меньше 1,0 наблюдается переход фосфора в газовую фазу.

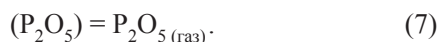
В работе [12] подробно рассматривались возможность и механизм взаимодействия фосфата кальция Ca₃(PO₄)₂ с SiO₂. В основном исследования, приведенные в работе, относятся к области твердофазных взаимодействий. Результаты имеющихся на тот момент данных авторы оценили как противоречивые – от полного отрицания возможности протекания реакции разложения фосфата кальция в присутствии кремнезема до почти полного замещения P₂O₅ на SiO₂. Следует



Изменение активности оксидов: CaO (1) и SiO₂ (2) в зависимости от основности (CaO/SiO₂)

отметить, что условия, при которых проводились эксперименты, в данной работе остаются не до конца ясными. Так, при указанных температурах (до 1550 °С) система CaO–SiO₂–P₂O₅ может представлять собой как жидкую фазу, так и твердые вещества, что зависит от состава [13]. Однако не вызывает сомнения тот факт, что в присутствии SiO₂ восстановление Ca₃(PO₄)₂ углеродом идет быстрее [14]. Возможность восстановления Ca₃(PO₄)₂ углеродом или другими восстановителями (например, Al), в том числе из шлаков сталеплавильного производства, была подтверждена многими исследованиями [14 – 17]. В настоящей работе авторами было экспериментально доказано, что в условиях жидкофазных взаимодействий переход фосфора из оксидного расплава в газ может осуществляться и в отсутствие восстановителя в системе, в таком случае этот процесс определяется отношением CaO/SiO₂ в расплаве.

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



Прежде всего, рассчитаем величину константы равновесия $K_p = \frac{P_{P_2O_5(газ)}}{a_{P_2O_5}}$ реакции (7) при 1500 °С. Для составов расплавов, участвующих в эксперименте, активность оксида фосфора примерно одинакова и составляет $a_{P_2O_5} = 2 \cdot 10^{-4}$ (рассчитана по методике, изложенной в работе [10]). По данным работы [18] теплота испарения ($\Delta H_{кип}$) пентаоксида фосфора составляет 18,7 ккал/моль или 78 540 Дж/моль, температура кипения 605 °С (878 К). Тогда энтропия кипения составит $\Delta S_{кип} = \Delta H_{кип} / T_{кип} = 89,45$ Дж/моль. Для температуры $T = 1773$ К изменение энергии Гиббса будет равно: $\Delta G_T^0 = \Delta H_{кип} - T\Delta S_{кип} = -80 060,7$ Дж/моль. Поскольку $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$, то $K_p = 2,29 \cdot 10^2$.

Подставляя найденное значение константы равновесия и активности P₂O₅ в выражение для константы равновесия реакции (7), получим, что при $T = 1773$ К парциальное давление оксида фосфора в газовой фазе над шлаковым расплавом $p_{P_2O_5}$ составит $4,58 \cdot 10^{-2}$ атм. Поскольку в газовой фазе над тиглем газообразный оксид фосфора P₂O_{5(газ)} отсутствует, т.е. его начальное парциальное давление в воздухе $p_{P_2O_5(возд)} = 0$, то в системе создаются условия для перехода фосфора в газовую фазу. Подтвердим это следующими соображениями. Запишем выражение для определения химического потенциала оксида фосфора в данной системе:

$$\mu_{P_2O_5} = \mu_{P_2O_5}^0 + RT \ln p_{P_2O_5}.$$

Для рассматриваемой системы

$$\Delta\mu_{P_2O_5} = \mu_{P_2O_5} - \mu_{P_2O_5}^0 = RT \ln p_{P_2O_5}.$$

Для воздуха:

$$\Delta\mu_{P_2O_5}^{возд.} = RT \ln 0 \rightarrow -\infty.$$

В неравновесной термодинамике [19] «движущая сила» перехода фосфора из оксидного расплава в газовую фазу выразится уравнением

$$\Delta\mu_{P_2O_5} - \Delta\mu_{P_2O_5}^{возд.} = RT \ln p_{P_2O_5} + \infty \rightarrow +\infty.$$

После того, как в газовой фазе появляется некоторое количество паров P₂O_{5(газ)}, величина $p_{P_2O_5(возд)}$ становится отличной от 0, но горячие газы над тиглем поднимаются вверх и замещаются новой газовой фазой, не содержащей пары P₂O₅. Таким образом, из оценки величины движущей силы перехода фосфора из шлакового расплава в газовую фазу следует, что в рассматриваемой системе создаются благоприятные условия для осуществления этого перехода.

Выводы. На степень удаления фосфора из оксидного расплава главным образом влияет основность: чем выше основность, тем меньше степень удаления фосфора.

Степень дефосфорации слабо зависит от перемешивания расплава аргоном, азотом и смесью CO + CO₂.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Полулях Л.А. Исследование поведения фосфора в доменной печи с целью получения чугунов с пониженным содержанием примесных элементов: Дис... канд. техн. наук. – М.: МИСиС, 2009. – 147с.
2. Somnat Basu, Ashok Kumar Lahiri, Seshadri Seetharaman // Metallurgical and materials transactions B. 2007. Vol. 38B. P. 357 – 366.
3. Процесс Ромелт / В.А. Роменец, В.С. Валавин, А.Б. Усачев и др. – М.: МИСИС, 2005. – 400 с.
4. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
5. Pham Khanh Son, Yoshiaki Kashiwaya // ISIJ International. 2008. Vol. 48. No. 9. P. 1165 – 1174.
6. Ken-ichi Shimauchi, Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata // ISIJ International. 2009. Vol. 49. No. 4. P. 505 – 511.
7. Jiang DIAO, Bing XIE, Yonghong WANG and Xu GUO // ISIJ International. 2012. Vol. 52. No. 6. P. 955 – 959.
8. Shimauchi K.-I., Kitamura S.-Y., Shibata H. // ISIJ International. 2009. Vol. 49. No. 4. P. 505 – 511.
9. Михайлов Г.Г., Антоненко В.И. Термодинамика металлургических шлаков: Учеб. пособие. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2013. – 173 с.
10. Падерин С.Н., Филиппов В.В. Теория и расчеты металлургических систем и процессов: Учеб. пособие для вузов. – М.: МИСиС, 2002. – 334 с.
11. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. – Свердловск: Metallurgizdat, 1955. – 164 с.
12. Гельд П.В., Есин О.А. Процессы высокотемпературного восстановления. – Свердловск: Metallurgizdat, 1957. – 646 с.
13. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем:

- Справочник. Выпуск первый. Двойные системы: – Л.: Изд. «Наука», 1969. – 822 с.
14. Зубков Ю.Ю. Дефосфорация высоколегированных расплавов с целью вовлечения в производство отходов металла и шлака с повышенным содержанием фосфора. Дис...канд. техн. наук. – М., 2008. – 129 с.
 15. Семин А.Е. Дефосфорация и глубокое обезуглероживание высоколегированных расплавов в условиях низкой окисленности: Дис. ...докт. техн. наук. – М., 1996. – 347 с.
 16. Min-Oh Suk, Sung-Koo Jo, Seon-Hyo Kim, Kae-Young Lee, Jong-Min Park // Metallurgical and materials transactions B. 2006. No. 37 B. P. 99 – 107.
 17. Макушин В. Н. Теоретическое и экспериментальное изучение удаления фосфора из нержавеющей стали при минимальных потерях легирующих: Дис...канд. техн. наук. – М., 1995. – 135 с.
 18. Ван Везер. Фосфор и его соединения. / Пер. с англ. – М.: Изд. иностранной литературы, 1962.
 19. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. / Пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 461 с.

© 2014 г. И.А. Краснянская, Г.С. Подгородецкий
Поступила 20 февраля 2014 г.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF PHOSPHORUS BEHAVIOUR IN CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃–P₂O₅ OXIDE SYSTEM

I.A. Krasnyanskaya, Software Engineer
G.S. Podgorodetskiy, Cand. Eng., Head of Chair “Extraction and recycling of ferrous metals”

National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS)
(Moscow, Russia)

E-MAIL: iakrasnyanskaya@gmail.com

Abstract. The distribution of phosphorus between gaseous phase and liquid oxide melt was investigated in order to determine the ability of gaseous dephosphorization of oxide melts CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃–P₂O₅. The influence of different factors, such as basicity (CaO/SiO₂) and CO/CO₂ ratio in the barbotage gas, on the distribution of phosphorus between gaseous phase and liquid oxide melt was clarified during the experiments. It was observed, that the main factor influenced on the evaporation of phosphorus is the basicity. Under condition of low basicity (1.0 and less) gas dephosphorization of oxide melts was observed. The calculation of CaO and SiO₂ activities was carried out using the regular solution model. The activity of CaO is less than activity of SiO₂ when the basicity is less than 1.05, and it confirms the ability of P₂O₅ replacement from CaO–P₂O₅ compound and as a result the gasification of phosphorus.

Keywords: gaseous dephosphorization, oxide melt, regular solution model, acid slag.

REFERENCES

1. Poluljah L.A. *Issledovanie povedeniya fosfora v domennoj pechi s cel'ju poluchenija chugunov s ponizhennym sodержaniem primesnykh jelementov* (Study of conduct of phosphorus in blast furnace for producing of cast iron with a low content of impurity elements) or the degree of candidate of technical sciences). Thesis of Cand. Sci. diss. Moscow: MISiS, 2009. 147p.
2. Somnat Basu, Ashok Kumar Lahiri, Seshadri Seetharaman. *Metallurgical and materials transactions B*. 2007. Issue 38B. Pp. 357 – 366.
3. Romenc V.A., Valavin V.S., Usachev A.B. etc. *Process Romelt* (Romelt process). Moscow: «MISIS», 2005. 400 p.
4. Jusfin Ju.S., Pashkov N.F. *Metallurgija zheleza* (Iron metallurgy). Moscow: IKC «Akademkniga», 2007. 464 p.
5. Pham Kanh Son, Yoshiaki Kashiwaya. *ISIJ International*. 2008. Issue 48. No. 9. Pp. 1165 – 1174.
6. Ken-ichi Shimauchi, Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata. *ISIJ International*. 2009. Issue 49. No. 4. Pp. 505 – 511.
7. Jiang DIAO, Bing XIE, Yonghong WANG and Xu GUO. *ISIJ International*. 2012. Issue 52. No. 6. Pp. 955 – 959.
8. Shimauchi K.-I., Kitamura S.-Y., Shibata H. *ISIJ International*. 2009. Issue 49. No. 4. Pp. 505 – 511.
9. Mihajlov G.G., Antonenko V.I. *Termodinamika metallurgicheskikh shlakov: ucheb. Posobie* (Thermodynamics of metallurgical slags: Textbook). Moscow: Izd. dom MISiS, 2013. 173 p.
10. Paderin S.N., Filippov V.V. *Teorija i raschety metallurgicheskikh sistem i processov. Uchebnoe posobie dlja vuzov* (Theory and calculations of metallurgical systems and processes. Textbook for universities). Moscow: MISiS, 2002. 334 p.
11. Kozheurov V.A. *Termodinamika metallurgicheskikh shlakov. Statisticheskaja termodinamika ionnyh rastvorov i primenenie ee k metallurgicheskim shlakam* (Thermodynamics of metallurgical slag. Statistical thermodynamics of ionic solutions and its application to metallurgical slags). Gosudarstvennoe nauchno-tehnicheskoe izdatel'stvo literatury po chernoj i cvetnoj metallurgii, 1955.
12. Gel'd P.V., Esin O.A. *Processy vysokotemperaturnogo vostanovlenija* (Process of high-temperature reduction). Gos. nauchno-tehn. izd-vo lit-ry po chernoj i cvetnoj metallurgii, Sverdlovskoe otd-nie, 1957. 646 p.
13. Toropov N.A., Barzakovskij V.P., Lapin V.V., Kurceva N.N. *Diagrammy sostojanija silikatnyh sistem. Spravochnik. Vypusk pervyj. Dvojnye sistemy*. (Diagrams of silicate systems. Handbook. Issue 1: Binary systems). Leningrad: Izd. «Наука», Leningr. otd., 1969. 822 p.
14. Zubkov Jurij Jur'evich. *Defosforacija vysokolegirovannyh rasplavov s cel'ju vovlechenija v proizvodstvo othodov metalla i shlaka s povyshennym sodержaniem fosfora*. (Dephosphorization of highalloyed melts to engage in the production of metal and slag waste with a high phosphorus content). Cand. sci. diss. Moscow: 2008. 129 p.
15. Semin A.E. *Defosforacija i glubokoe obezугlerozhivanie vysokolegirovannyh rasplavov v uslovijah nizkoj okislenosti* (Dephosphorization and deep decarburization of highalloyed melts in low oxidation terms). Moscow: 1996. 347 p.
16. Min-Oh Suk, Sung-Koo Jo, Seon-Hyo Kim, Kae-Young Lee, Jong-Min Park. *Metallurgical and materials transactions B*. 2006. № 37 B. Pp. 99 – 107.
17. Makushin Viktor Nikolaevich. *Teoreticheskoe i jeksperimental'noe izuchenie udaleniya fosfora iz nerzhaveshhej stali pri minimal'nyh poterjah legirujushhh* (Theoretical and experimental study of phosphorus removal from stainless steel with minimum loss of alloying). Cand. sci. diss. Moscow: 1995. 135 p.
18. Van Vezер. *Fosfor i ego soedinenija* (Phosphorus and its compounds). Moscow: Izdatel'stvo inostrannoj literatury, 1962.
19. Prigozhin I., Kondepudi D. *Sovremennaja termodinamika* (Modern Thermodynamics). Moscow: Mir, 2002. 461 p.

Received February 20, 2014