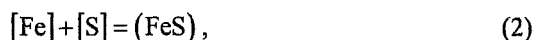


ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ И ШЛАКОВЫМ РАСПЛАВАМИ

В.И. Антоненко, А.С. Задорина, Г.Г. Михайлов

В процессах выплавки и внепечной обработки выплавляемых сплавов различные элементы системы (кислород, сера, марганец и др.) распределяются между металлургическими фазами. При этом относительное содержание элементов в продуктах плавки определяется как валовым составом системы, так и термодинамическими свойствами фаз. Поэтому для получения металлических сплавов заданного состава необходимо оценить равновесное распределение элементов между фазами, и, прежде всего, между металлическим и шлаковым расплавами определяемое при рассмотрении обменных реакций, протекающих в системе:



Температурная зависимость констант равновесия этих реакций определяется соотношениями [1]:

$$\lg K_1 = \lg \frac{a_{(\text{FeO})}}{a_{[\text{Fe}]}a_{[\text{O}]}} = -\frac{6320}{T} + 4,734, \quad (4)$$

$$\lg K_2 = \lg \frac{a_{(\text{FeS})}}{a_{[\text{Fe}]}a_{[\text{S}]}} = \frac{339}{T} + 2,571, \quad (5)$$

$$\lg K_3 = \lg \frac{a_{(\text{MnO})}}{a_{[\text{Mn}]}a_{[\text{O}]}} = -\frac{12175}{T} + 5,45, \quad (6)$$

где $a_{(\text{FeO})}$, $a_{(\text{FeS})}$, $a_{(\text{MnO})}$ – активности FeO, FeS и MnO в шлаке; $a_{[\text{O}]}$, $a_{[\text{S}]}$, $a_{[\text{Fe}]}$, $a_{[\text{Mn}]}$ – активности кислорода, серы, железа и марганца в металле.

Таким образом, для расчета равновесного состава выплавляемого сплава необходимо определить активности компонентов металла и шлака.

В настоящей статье для расчета активностей компонентов металлического расплава использован метод параметров взаимодействия (метод Вегнера) [2], применяемый для относительно разбавленных растворов. Тогда активность элемента-растворителя (железа) будет равна его содержанию в сплаве, то есть $a_{[\text{Fe}]} = [\text{Fe}]$. Для оценки активности компонентов шлакового расплава использована электростатическая теория ионных растворов (ЭСТИР) [3], основанная на учете состояния валентных электронов химических элементов.

Учитывая ионную природу шлаковых расплавов, состав их однозначно определяется ионными

долями катионов, x_i , и анионов, y_j . При термодинамическом анализе таких растворов должны быть оценены активности всех соединений, образованных всеми металлами (катионами) и металлоидами (анионами), то есть должны быть определены и термодинамические числа молей компонентов раствора, $\frac{A^{(i)}B^{(j)}}{v_{ij}^+v_{ij}^-}$, (в краткой записи – компонента ij). Соотношение числа атомов v_{ij}^+ металла сорта i , $A^{(i)}$, и число атомов v_{ij}^- металлоида сорта j , $B^{(j)}$, в компонентах раствора строго постоянно, причем $\alpha_i^+/\alpha_j^- = v_{ij}^-/v_{ij}^+$, где α_i^+ и α_j^- – соответственно валентности металла и металлоида в соединении ij .

На практике часто ионные растворы (шлаки) получают в результате смешивания отдельных соединений, взятых в определенном соотношении, или в результате протекания определенных обменных химических реакций, протекающих в системе между различными фазами, то есть число соединений, из которых образован раствор (шлак) может быть меньше числа термодинамических компонентов. Тогда термодинамическое число приведенных молей, например компонента $A^{(s)}B^{(t)}$ в растворе, содержащем один моль катионов (мольная доля приведенного компонента st) будет равна:

$$x_{st} = x_s \cdot \frac{y_t \frac{v_{st}^-}{v_{st}^+}}{\sum_{j=1}^l y_j \frac{v_{sj}^-}{v_{sj}^+}} = x_s \cdot \frac{y_t \cdot \frac{v_{st}^+}{v_{st}^-}}{\sum_{j=1}^l y_j \cdot \frac{v_{st}^-}{v_{st}^+}}, \quad (7)$$

а так как $v_{sj}^-/v_{sj}^+ = \alpha_s^+/\alpha_j^-$, то

$$x_{st} = x_s \cdot \frac{y_t \frac{\alpha_t^-}{\alpha_t^+}}{\sum_{j=1}^l y_j \frac{\alpha_j^-}{\alpha_s^+}} = x_s \cdot \frac{y_t \cdot \alpha_t^-}{\sum_{j=1}^l y_j \cdot \alpha_j^-}. \quad (8)$$

Тогда термодинамическое число молей компонента st в произвольном количестве расплава будет равно

$$n_{st} = \frac{x_{st}}{v_{st}^+} \cdot \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l n_{ij}^+ = \frac{x_{st} y_t \alpha_t^-}{v_{st}^+ \sum_{j=1}^l y_j \alpha_j^-} \cdot \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- n_{ij}^+. \quad (9)$$

Эффективные заряды катиона i , e_{ij} , и аниона j , $e^{(ij)}$ в соединении оценивается при использовании таблиц электроотрицательностей атомов [4-6] и таблиц потенциалов ионизации атомов [7]. Объем раствора V является аддитивной функцией объемов компонентов. Ионная составляющая энергии катионов i со всеми ионами компонента mj в растворе определяется как показано в работе [8].

С учетом сделанных допущений химический потенциал компонента st запишется в виде:

$$\begin{aligned} \mu_{st} = & \mu_{st}^{\circ} + RT \left[\frac{x_s y_t \alpha_t^{-}}{\sum_{j=1}^l y_j^{-} \alpha_j^{-}} \right]^{v_{st}} + v_{st}^{+} \cdot \{-E_{st}^{\circ} + \\ & + \sum_{j=1}^k x_j E_{i-st} + \frac{1}{\sum_{j=1}^l y_j^{-} \alpha_j^{-}} \left[\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l x_i y_i \alpha_j^{-} E_{s-ij} - \right. \\ & \left. - \sum_{i=1}^k x_i \sum_{m=1}^k \sum_{j=1}^l x_m y_m \alpha_j^{-} E_{i-mj} \right] + \\ & + \frac{r_{st}^3 F_{st}^3 \cdot \sum_{j=1}^l y_j \alpha_j^{-} - \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l x_i y_i \alpha_j^{-} r_{ij}^3 F_{ij}^3}{\left(\sum_{j=1}^l y_j \alpha_j^{-} \right)^{4/3} \left(\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l x_i y_i \alpha_j^{-} r_{ij}^3 F_{ij}^3 \right)^{2/3}} \times, \\ & \times \sum_{i=1}^k x_i \sum_{m=1}^k \sum_{j=1}^l x_m y_m \alpha_j^{-} P_{i-mj} \}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\text{где } P_{i-nj} = - \frac{M_{i-nj} \cdot B_{ij} e_{ij} e^{(mj)}}{3r_{ij}^2 F_{mj}}. \quad (11)$$

Предложенную модель ЭСТИР использовали для термодинамического анализа распределения кислорода, марганца и серы между металлической и шлаковой фазами с применением обычного для внепечной обработки и ЭШП стали шлака, содержащего катионы Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

В работе рассмотрены влияние добавок FeO к шлакам исходного состава и влияние замены CaO на SiO_2 на равновесный коэффициент распределения марганца, серы, кислорода между шлаком и металлом.

На рис. 1, 2 показано влияние добавок FeO к шлаку базового состава, мас. %: CaO - 50, SiO_2 - 20, MnO - 5, MgO - 15, Al_2O_3 - 4,7 и FeS - 0,5 на коэффициент распределения серы и марганца между шлаком и металлом (L_S и L_{Mn}). Из рисунков видно, что при увеличении содержания FeO в оксидном расплаве коэффициент распределения серы падает, а величина равновесного распределения марганца растет, то есть содержание серы в металле растет, а марганца уменьшается.

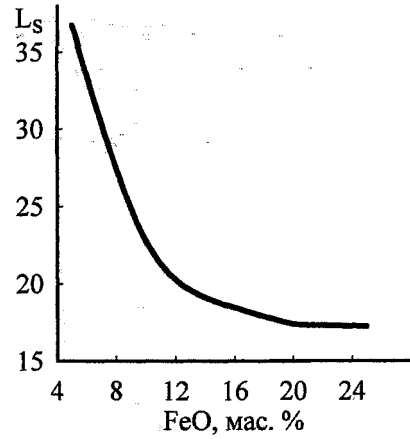


Рис. 1. Влияние добавок FeO на коэффициент распределения серы

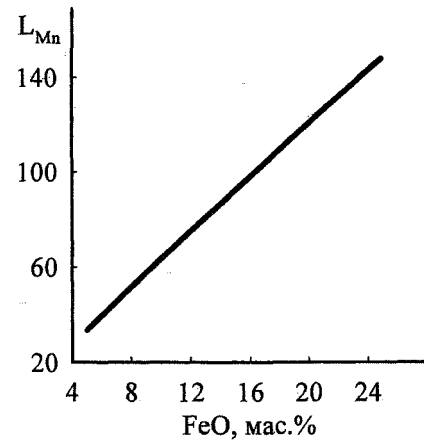


Рис. 2. Влияние добавок FeO на коэффициент распределения марганца

На рис. 3, 4 показано влияние замены оксида кальция на диоксид кремния на величины L_S и L_{Mn} . В шлаках, содержащих в мас. % MnO - 10, MgO - 10, Al_2O_3 - 4,7 и FeS - 0,5 (содержание CaO, SiO_2 и FeO приведено в подрисуночном тексте).

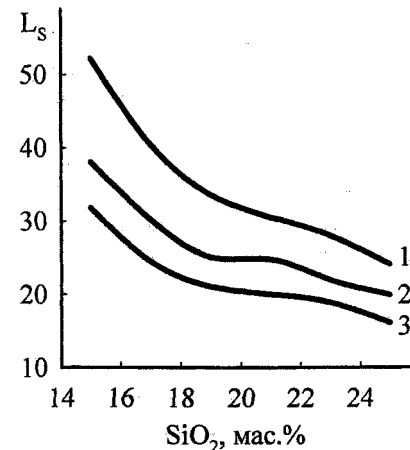


Рис. 3. Влияние замены CaO на SiO_2 на коэффициент распределения серы.
1 - CaO + SiO_2 = 70; FeO = 5;
2 - CaO + SiO_2 = 67,5; FeO = 7,5;
3 - CaO + SiO_2 = 65; FeO = 10

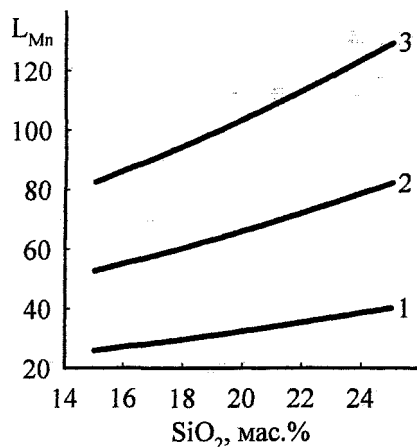


Рис. 4. Влияние замены CaO на SiO₂ на коэффициент распределения марганца.
1 – CaO + SiO₂ = 70; FeO = 5;
2 – CaO + SiO₂ = 67,5; FeO = 7,5;
3 – CaO + SiO₂ = 65; FeO = 10

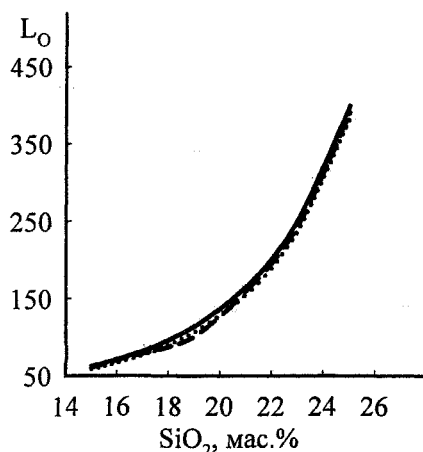


Рис. 5. Влияние замены CaO на SiO₂ на коэффициент распределения кислорода.
..... CaO + SiO₂ = 70; MgO = 10;
--- CaO + SiO₂ = 65; MgO = 15;
— CaO + SiO₂ = 60; MgO = 20

Видно, что при увеличении содержания SiO₂ коэффициент распределения серы падает (рис. 3), в то же время величины равновесных коэффициентов распределения марганца и кислорода (рис. 4, 5)

увеличиваются. При оценке распределения кислорода взят шлак (содержание в мас. % FeO – 5, Al₂O₃ – 4,7 и FeS – 0,5), в котором изменение содержания MgO, CaO и SiO₂ приведено в подрисовочном тексте.

Выводы:

1. Используя электростатический вариант теории ионных расплавов, оценено влияние состава шлакового расплава на содержание кислорода, марганца и серы при внепечной обработке.

2. Показано, что увеличение содержания FeO и замена CaO на SiO₂ приводит к повышению содержания серы и кислорода и уменьшению содержания марганца в металле, что согласуется с производственными данными и данными, приведенными в литературе.

Литература

1. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. - М.: Металлургия, 1969. - 252 с.
2. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы сталеплавильных процессов. - М.: Металлургия, 1987: — 271 с.
3. Антоненко В.К., Задорина А.С. Электростатический вариант теории ионных растворов// Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов: Труды XI российской конференции. - Екатеринбург-Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. - 2004. - Т.1.-С. 104-106.
4. Паулинг Л. Природа химической связи. - М.: Госхимиздат, 1974- 440 с.
5. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. - Новосибирск: СО АН СССР, 1962. - 196 с.
6. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. - М.: Наука, 1968. — 361 с.
7. Справочник химика. - Л.: ГНТИХим. литературы, 1962. - Т.А. -С. 1069.
8. Антоненко В.И., Задорина А.С., Михайлов Г.Г. Термодинамика ионных растворов. Расчет распределения серы между шлаком и металлом// Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2004. - Вып. 4.-№8 (37). - С. 12-14.