

протекают никакие процессы. Если пунктирная линия выше сплошной, то сера будет переходить из сульфида железа в газовую фазу. Эти результаты можно использовать для анализа любых процессов газификации и находить наиболее оптимальные процессы с точки зрения экологии.

Все поле парциальных давлений разбито вертикальной штрих-пунктирной кривой на две области. Левая область относится к взаимодействию серосодержащих соединений с железом, так как при этих условиях оксиды железа восстанавливаются до металлического железа. Эти результаты показывают, что оксиды являются также мощным десульфуратором, особенно при низких температурах.

Таким образом, при соответствующей организации процесса газификации серу можно вывести со шлаком и золой, используя для этого содержащиеся в золе оксиды железа. Так, например, их содержание в золе донецких углей изменяется от 14 до 22%. Эти данные показывают, что прямоточный процесс позволяет десульфурацию газов совместить с газификацией твердого топлива при правильной организации процесса. В противоточных процессах это осуществить невозможно.

Список литературы

1. Нечаев В.В. Чистая угольная технология для ТЭС в США // Электрические станции, — 1991. — № 5. — С. 6–11.
2. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. — М.: Химия, 1989. — 512 с.
3. Иванов А.И., Махов Г.Г., Федорина В.Г. Газификация твердого топлива — выход из энергетического и экологического кризиса Украины // Вестник ДГСА. — 1998. — № 98. — 2(10). — С. 103–105.
4. Широков С.Н. Состояние и перспективы улавливания диоксида серы из дымовых газов тепловых электростанций // Тяжелое машиностроение, 1990. — № 9. — С. 13–15.
5. *Опытно-промышленная парогазовая установка с внутрицикловой газификацией угля* / Н.М. Макаров, Е.Н. Прушковский, Ю.Г. Корсов, Е.К. Чавчанидзе // Теплоэнергетика, 1985. — № 9. — С. 18–23.
6. Федосеев С.Д., Чернышов А.Б. Полукоксование и газификация твердого топлива. — М.: Гостоптехиздат, 1960. — 326 с.
7. Федорина В.Г. Термодинамический анализ состава продуктов сгорания серосодержащего топлива // Известия АН СССР. Металлы, 1991. — № 2. — С. 45–48.

© Федорина В.Г., Иванов А.И., Махов Г.Г., 1999.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДЕФОСФОРАЦИИ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ РАСПЛАВОВ В ГАЗОВУЮ ФАЗУ

ТРОЯНСКИЙ А.А., КОСТЕЦКИЙ Ю.В., ДОВГОНЮК С.В. (ДонГТУ)

Предложена методика оценки направления изменения концентрации элементов в металле при обработке газовыми смесями. На примере стали 08X18N10 проведен термодинамический анализ возможности дефосфорации за счет перевода фосфора в газовую фазу при продувке кислородом, азотом, водородом, водяным паром и инертным газом.

На сегодняшний день проблема эффективной дефосфорации высоколегированных расплавов в массовом металлургическом производстве не решена. Это об-

стоятельство заставляет искать альтернативные варианты рафинирования, например, за счет перевода фосфора в газовую фазу [1].

При обработке металла газом (газовой смесью), в частности, при продувке, между металлической и газовой фазами будет происходить обмен веществом, обусловленный разностью химических потенциалов элементов в обеих фазах. Отношение величин химических потенциалов какого-либо элемента в конденсированной и газовой фазах позволяет судить о направлении массообмена и может выступать в качестве критерия возможности его перехода в газовую фазу. Однако этой информации недостаточно для ответа на вопрос о возможности рафинирования расплава (т.е. уменьшения концентрации данного элемента в расплаве), так как для этого необходимо знать в каком направлении будет, изменяться концентрация рассматриваемого элемента в расплаве в процессе массообмена.

Рассмотрим случай, когда элементы исходной газовой смеси находятся в равновесии с металлом, т.е. отсутствует массоперенос из газовой фазы в металл. Предположим также, что в ходе взаимодействия газовая и металлическая фазы достигают состояния равновесия. При этом в газовой фазе возможно образование химических соединений с участием элементов поступающих из металла.

Если мольная доля (концентрация) некоторого элемента i в выходящем газе будет больше чем в металле, то его концентрация в расплаве в результате массообмена будет уменьшаться и наоборот. Тогда, величиной, характеризующей направление изменения концентрации элемента i в металле при обработке газовой смесью может служить отношение концентраций элемента i в металле $x_{[i]}$ к концентрации в выходящем газе x_i :

$$K_i = \frac{x_i}{x_{[i]}} \quad (1)$$

Если $K_i > 1$, $K_i < 1$ или $K_i = 1$, то в ходе массообмена концентрация элемента i в металле будет соответственно уменьшаться, увеличиваться либо оставаться постоянной. Таким образом, K_i может выступать в качестве критерия направления изменения концентрации примеси.

Мольную долю элемента i в выходящем из металла газе можно найти как отношение:

$$x_i = \frac{\gamma_i}{\sum_{k=1}^n \gamma_k} \quad (2)$$

где γ_i — число молей элемента i в некотором объеме выходящего газа $V^{\text{вмх}}$; n — число элементов (сортов атомов) в системе.

В свою очередь

$$\gamma_i = \frac{\bar{P}_i \cdot V^{\text{вмх}}}{R \cdot T} \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная, 1/Дж·моль·К; T — температура, К; \bar{P}_i — приведенное к одноатомному парциальное давление элемента i в выходящем газе, определяемое из соотношения:

$$\bar{P}_i = \sum_{j=1}^{m_i} P_{i,j} \cdot z_{i,j}, \quad (4)$$

где $P_{i,j}$ — парциальное давление j -го газообразного соединения i -го элемента, атм; $z_{i,j}$ — число атомов, элемента i в соединении j ; m_i — количество i -содержащих газообразных соединений в газовой фазе.

Выражение (1) с учётом (2)–(4) примет вид:

$$K_i = \frac{\bar{P}_i}{x_i \cdot \sum_{k=1}^{m_i} \bar{P}_k}. \quad (5)$$

Таким образом, вычислив значение K_i можно получить ответ на вопрос о возможности рафинирования расплава данной газовой смесью за счет перевода примеси в газовую фазу. Заметим, что критерий настолько корректно отвечает на вопрос о направлении изменения концентрации элемента в металле, на сколько корректно определены используемые при его расчёте значения парциальных давлений компонентов газовой фазы.

Рассмотрим продувку различными газами расплава коррозионностойкой стали, содержащего 18% Cr, 10% Ni, 0,08% C и 0,03% P при 1873 К. В расчётах принято допущение о достижении равновесия между металлической и газовой фазами.

Продувка инертным газом. Парциальное давление фосфора P_{P_2} в газовой фазе, равновесной с данным расплавом, рассчитанное с помощью константы равновесия реакции [2]:

$$1/2\{P_2\}=[P]; \quad (6)$$

$$K_6 = \frac{a_p}{P_{P_2}^{1/2}} \Rightarrow P_{P_2} = \left[\frac{a_p}{K_6} \right]^2;$$

$$\lg K_6 = 6390/T + 0,99,$$

составляет $P_{P_2} = 1,257 \cdot 10^{-13}$ атм. Активности элементов металла рассчитывали по теории субрегулярных растворов [3, 4]. При этом давление одноатомного фосфора P_P , найденное из уравнения [5]:

$$\{P_2\} = 2\{P\}; \quad (7)$$

$$K_7 = \frac{P_P^2}{P_{P_2}} \Rightarrow P_P = [K_7 \cdot P_{P_2}]^{1/2};$$

$$K_7^{1873} = 1,51 \cdot 10^{-8},$$

составляет $P_P = 4,357 \cdot 10^{-11}$ атм. Присутствие трёх- и четырёхатомного фосфора, характеризуется парциальными давлениями $P_{P_3} = 4,909 \cdot 10^{-23}$ атм и $P_{P_4} = 5,274 \cdot 10^{-27}$ атм, также рассчитанными по данным [6].

Из имеющихся в расплаве элементов только углерод образует с фосфором газообразное соединение PC [6]:

$$\{PC\} = \{P\} + \{C\}; \quad (8)$$

$$K_8^{1873} = 1,477 \cdot 10^{-18}.$$

Парциальное давление углерода можно найти из уравнения [1, 4]:

$$[C] = \{C\}; \quad (9)$$

$$K_9 = \frac{P_C}{a_{[C]}} \Rightarrow P_C = a_{[C]} \cdot K_9;$$

$$K_9^{1873} = 2,136 \cdot 10^{-14}.$$

Для рассматриваемой системы из (8)–(9) находим: $P_C = 8,905 \cdot 10^{-16}$ атм, активность углерода в металле $a_{[C]} = 0,042$, $P_{PC} = 2,627 \cdot 10^{-8}$ атм.

Приведенное парциальное давление фосфора в выходящей из металла (равновесной с металлом) газовой фазе, рассчитанное по парциальным давлениям выше перечисленных газов составляет $\bar{P}_P = 6,001 \cdot 10^{-8}$ атм.

Аналогично рассчитываются приведенные парциальные давления остальных элементов и K_P . Результаты расчета приведены в таблице 1.

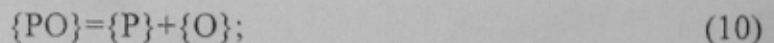
Продувка кислородом. Окислительный потенциал равновесной системы металл — газ, будет максимальным при её равновесии со шлаком. Поэтому рассмотрим расплав, содержащий, помимо указанных выше элементов, 0,288% [O]. Указанное содержание кислорода соответствует равновесию данного расплава со шлаком, при этом парциальное давление кислорода в равновесной с металлом газовой фазе составляет $P_{O_2} = 5,49 \cdot 10^{-10}$ атм ($\lg P_{O_2} = -9,26$, $P_O = 4,573 \cdot 10^{-9}$ атм). С учётом влияния кислорода на активность фосфора $P_P = 4,877 \cdot 10^{-11}$ атм, $P_{P_2} = 1,575 \cdot 10^{-13}$ атм.

Таблица 1 — Результаты расчета приведенных парциальных давлений и K_P .

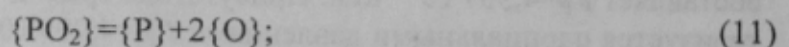
Газ	Приведенные парциальные давления элементов, атм						K_P
	Γ^*	Fe	Cr	Ni	C	P	
Инертный газ	1	$5,349 \cdot 10^{-5}$	$6,271 \cdot 10^{-5}$	$3,734 \cdot 10^{-5}$	$2,627 \cdot 10^{-8}$	$2,631 \cdot 10^{-8}$	$3,20 \cdot 10^{-1}$
Кислород	1,661	$5,374 \cdot 10^{-5}$	$5,812 \cdot 10^{-5}$	$3,734 \cdot 10^{-5}$	1,661	$6,001 \cdot 10^{-8}$	$3,38 \cdot 10^{-5}$
Азот	2	$5,337 \cdot 10^{-5}$	$6,271 \cdot 10^{-5}$	$3,734 \cdot 10^{-5}$	$2,627 \cdot 10^{-8}$	$2,742 \cdot 10^{-8}$	$2,56 \cdot 10^{-5}$
Водород	2	$5,337 \cdot 10^{-5}$	$6,271 \cdot 10^{-5}$	$3,725 \cdot 10^{-5}$	$2,627 \cdot 10^{-8}$	$2,665 \cdot 10^{-8}$	$2,49 \cdot 10^{-5}$

* — Продуваемый газ

В [6] приведен ряд соединений фосфора с кислородом: PO, PO₂, PO₃, PO₄, P₂O₅, P₃O₆, P₄O₆, P₄O₇, P₄O₈, P₄O₉, P₄O₁₀. Из фосфоркислородных соединений наибольшими парциальными давлениями обладают образующиеся в результате протекания следующих реакций:



$$K_{11} = 8,409 \cdot 10^{-12};$$

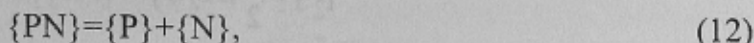


$$K_{12} = 8,479 \cdot 10^{-13},$$

при этом $P_{PO} = 3,370 \cdot 10^{-8}$ атм, $P_{PO_2} = 1,075 \cdot 10^{-15}$ атм. Константы K_{10} и K_{11} получены по данным [6]. При этом $P_{CO} = 1,661$ атм.

Таким образом, приведенное парциальное давление фосфора в равновесной с металлом газовой фазе, рассчитанное с учётом парциальных давлений фосфоркислородных соединений составляет $\bar{P}_P = 3,370 \cdot 10^{-8}$ атм. Рассчитанные значения приведенных парциальных давлений остальных элементов для данного случая приведены в таблице 1.

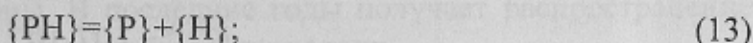
Продувка азотом. По данным [6] фосфор образует с азотом газообразное соединение PN. При давлении в системе 1 атм равновесная с насыщенным азотом металлом газовая фаза будет состоять практически из чистого N_2 , поэтому при расчёте парциального давления PN, образование которого описывается реакцией [6]:



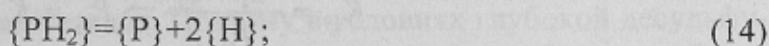
$$K_{13} = 2,997 \cdot 10^{-12},$$

не делая большой ошибки можно принять $P_{N_2} = 1$ атм. При этом в металле будет содержаться 0,0137% азота. С учётом влияния растворённого в металле азота на активность элементов металла, парциальное давление PN составит $P_{PN} = 1,111 \cdot 10^{-9}$ атм. Диссоциация азота рассчитана по данным [6]. Результаты расчета приведенных парциальных давлений элементов и значение K_P представлены в таблице 1.

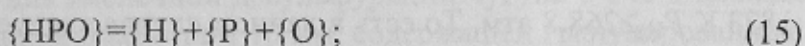
Продувка водородом. По данным [6] фосфор образует с водородом газообразные соединения PH, PH_2 , а в присутствии кислорода HPO. Как и при продувке азотом, при давлении в системе 1 атм газовая фаза равновесная с металлом, насыщенным водородом, будет состоять практически из чистого H_2 . Потому при расчёте парциального давления указанных газов можно принять $P_{H_2} = 1$ атм. Образование указанных соединений можно описать следующими реакциями:



$$K_{14} = 1,807 \cdot 10^{-4};$$



$$K_{15} = 5,133 \cdot 10^{-8};$$



$$K_{16} = 7,862 \cdot 10^{-13}.$$

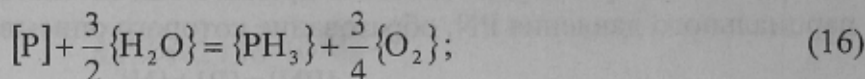
Константы K_{13} — K_{15} рассчитаны по данным [6]. При этом в металле будет содержаться 0,0028% водорода. С учётом его влияния на активность элементов металла, парциальные давления этих газов составят $P_{PH} = 1,316 \cdot 10^{-10}$ атм, $P_{PH_2} = 2,527 \cdot 10^{-10}$ атм, $P_{HPO} = 1,321 \cdot 10^{-11}$ атм. Поскольку последняя величина на порядок меньше двух первых, присутствием кислорода можно пренебречь.

Из приведенных в таблице данных видно, что для всех рассмотренных случаев дефосфорация за счет экстракции фосфора в газовую фазу в заданных условиях невозможна.

В работе [6] сделан вывод о возможности дефосфорации рассматриваемого расплава в газовую фазу при обработке парами воды. При этом в качестве критерия возможности дефосфорации предлагается соизмеримость парциальных давлений образующихся в газовой фазе соединений фосфора с $P_{P_2}^{1/2}$, которое по данным авторов этой работы составляет $\sqrt{2,82 \cdot 10^{-14}} = 1,68 \cdot 10^{-7}$ атм. Если парциальное давление ка-

кого-либо из газообразных соединений фосфора превышает или хотя бы соизмеримо с $P_{P_2}^{1/2}$, то можно говорить о термодинамических предпосылках дефосфорации. Данный подход нельзя признать корректным, поскольку сама по себе величина парциального давления не дает достаточной информации для ответа на вопрос о том, как будет изменяться химический состав расплава в процессе массообмена между газом и металлом.

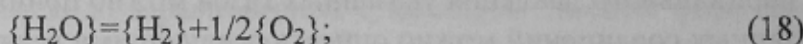
Анализируя константу равновесия реакции



$$K_{17} = \frac{P_{PH_3} \cdot P_{O_2}^{3/4}}{a_p \cdot P_{H_2O}^{3/2}}; \quad (17)$$

$$\lg K_{17} = -23283/T - 1,6,$$

авторы [6] делают справедливый вывод, что если поддерживать в зоне реакции $P_{H_2O} = 1$ атм, а отношение $P_{H_2O}^{3/2} / P_{O_2}^{3/4} \geq 10^{9,62}$ (соответственно $P_{O_2} \leq 10^{-12,8}$), то будет выполняться неравенство $P_{PH_3} \geq 1,68 \cdot 10^{-7}$ атм. Это якобы позволяет говорить о наличии предпосылок для дефосфорации рассматриваемого расплава парами воды. Рассмотрим реакцию разложения водяного пара [6]:



$$K_{18}^{1873} = 1,07 \cdot 10^{-4};$$

$$K_{19} = \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \Rightarrow P_{H_2} = K_{18} \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_{O_2}^{1/2}}. \quad (19)$$

Подставив в (19) значения $P_{H_2O} = 1$ атм и $P_{O_2} \leq 10^{-12,8}$ атм найдем, что при 1873 К $P_{H_2} \geq 268,8$ атм. То есть в данном случае следует говорить о продувке не парами воды, а водородом при очень высоком давлении в присутствии кислорода.

Таким образом, для корректной оценки возможности экстракции примеси из металла в газовую фазу при продувке следует анализировать изменение концентрации этой примеси в расплаве, вызванное массообменом между фазами. Предложенная в данной работе методика реализует данный подход. Термодинамический анализ с применением предложенного критерия направления изменения концентрации элементов в металле показал невозможность дефосфорации металла рассмотренного состава в заданных условиях за счет перевода фосфора в газовую фазу при продувке инертным газом, кислородом, азотом, водородом и водяным паром.

Список литературы

1. Островский О.И., Григорян В.А. Термодинамика процессов дефосфорации. // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия, 1988. — № 11. — С. 1–16.
2. Теория и технология электроплавки стали. / Сидоренко М.Ф. Учебн. Пособие для вузов. М.: Металлургия, 1985. — 270 с.
3. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1987 — 272 с.

4. Храпко С.А., Пономаренко А.Г. Корректное использование параметров Вагнера при описании металлических растворов в широкой области составов. // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. 1991. — № 12. — С. 49–52.

5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: / Л.В. Гурвич, И.В. Венц, В.А. Медведев и др — М.: Наука, 1981. — . — Т.1. Кн. 2. — 400 с.

6. Сёмин А.Е., Тумошайт Т., Островский О.И., Григорян В.А. Термодинамический анализ процессов дефосфорации коррозионностойкой стали путём обработки газовыми смесями. // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. 1991. — № 1. — С. 28–29.

© Троянский А.А., Костецкий Ю.В., Довгонюк С.В., 1999.

ПОРОШКОВАЯ ПРОВОЛОКА ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЧУГУНА МАГНИЕВЫМИ РЕАГЕНТАМИ

ЗБОРЩИК А.М. (ДонГТУ), КИСИЛЕНКО В.В., МАРИНЦЕВ С.Н., (ОАО ЗАВОД «УНИВЕРСАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ»)

На основании результатов лабораторного и опытно-промышленного исследования показано, что степень использования магния при глубокой десульфурации чугуна может быть существенно повышена при подаче магния в металл в составе сплавов системы железо — кремний — магний. При замене металлического магния магнийсодержащим сплавом механизм взаимодействия магния с чугуном существенно не меняется.

Внедоменная десульфурация чугуна магнием широко используется на металлургических предприятиях Украины. В последние годы получает распространение способ ввода магния в металл в виде порошковой проволоки.

Отличительной особенностью этого процесса является то, что степень использования магния для десульфурации чугуна быстро снижается при уменьшении концентрации серы в обрабатываемом металле. Поэтому в условиях глубокой десульфурации чугуна в реакцию с растворённой в металле серой вступает обычно не более 20–30% поданного в металл магния. Так, например, ОАО «Металлургический комбинат им. Ильича» применяет для внепечной десульфурации чугуна в 140-т ковшах обработку порошковой проволокой диаметром 10 мм, содержащей гранулированный магний и ставролитовый концентрат в количествах 0,035 кг/м и 0,06 кг/м соответственно. При исходном содержании серы 0,02–0,025% ввод магния в количестве 0,5–0,6 кг/т чугуна даёт возможность стабильно получать металл с содержанием серы не более 0,01%. При этом среднее за время обработки значение степени использования магния для десульфурации чугуна составляет 17–24% [1].

Малая степень использования магния для десульфурации чугуна приводит к существенному увеличению затрат на обработку. Кроме того, сгорание оставшейся части магния над поверхностью металла приводит к образованию большого количества пылегазовых выбросов. По этой причине подача магния в металл в виде порошковой проволоки часто не возможна без наличия мощной системы отвода и очистки газов, стоимость которой значительно превышает стоимость оборудования для ввода реагента в металл. Из сказанного следует, что одной из главных задач при разработке составов порошковой проволоки для глубокой десульфурации чугуна магнием является повышение степени использования поданного в металл реагента.

Описанные в работах [2–4] результаты исследования механизма реакций, протекающих между магнием и растворённой в металле серой, позволяют предполагать,