

А.С. Вергун, А.Г. Чернятевич, А.Ф. Шевченко, Д.В. Костенко.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ И НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССА ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЧУГУНА МАГНИЕМ

Приведены результаты расчета степени отклонения от равновесия реакций взаимодействия серы с парообразным и растворенным в чугуне магнием. Показано, что протекание процесса десульфурации чугуна более вероятно по механизму взаимодействия серы с растворенным в чугуне магнием.

Процесс десульфурации чугуна магнием отличается от других процессов десульфурации чугуна (известью, карбидом кальция, содой) тем, что, в связи с более низкой (по сравнению с температурой железоуглеродистого расплава) температурой испарения ( $1117^{\circ}\text{C}$ ), магний, вводимый в расплавленный металл, находится в нем, в основном, в парообразном состоянии. По мере всплывания пузыря парообразного магния в железоуглеродистом расплаве протекает комплекс процессов, включающих взаимодействие магния с примесями металлического расплава (в основном, серой и кислородом), а также растворение магния в металлическом расплаве. При этом диаметр этого пузыря изменяется, с одной стороны уменьшаясь в результате растворения магния в металле и химического взаимодействия с примесями чугуна, а с другой стороны – увеличиваясь в результате всплывания и снижения в нем давления, обусловленного уменьшением глубины нахождения его в расплаве.

Процесс взаимодействия магния и серы в чугуне может протекать по двум реакциям:



$$\Delta G_1^0 = -437220 + 185,09 \cdot T, \text{ Дж/моль} \quad (2)$$

$$\lg K_1 = \frac{22754}{T} - 9,63 \quad (3)$$



$$\Delta G_4^0 = -300720 + 117,47 \cdot T; \text{ Дж/моль} \quad (5)$$

$$\lg K_4 = \frac{15650}{T} - 6,11 \quad (6)$$

Сопоставление величин энергии Гиббса реакций (1) и (4), рассчитанных из условий равновесия с использованием выражений (2) и (5) (приведенных ранее Вороновой Н.А. [1]) свидетельствует о том, что более предположительной является реакция взаимодействия серы и магния по реакции (1). Однако, следует обратить внимание, что при этом не учитывается то обстоятельство, что в реальных условиях осуществление процесса взаимодействия растворенной в чугуне серы и

парообразного магния протекает в гетерогенной системе на границе раздела «газ–жидкость». При этом важную роль играет факт наличия на межфазной поверхности (месте протекания реакции) свободных мест для абсорбции реагирующих веществ – поверхностно–активной серы и магния. Приведенные в работе [2] результаты оценочных расчетов доли абсорбционных мест на межфазной поверхности «газовый пузырь–металлический расплав», занятых атомами кислорода, серы и магния при различном их содержании в чугунах, свидетельствуют о том, что условия абсорбции примесей существенно зависят от содержания в расплаве реагирующих веществ.

Поскольку применение методов равновесной термодинамики при исследовании металлургических процессов не учитывает особенностей реальных условий протекания реакций при оценке доли влияния каждой из реакций (1) и (4) на общий процесс десульфурации, использовали подход [3], позволяющий оценить степень отклонения реакции от равновесия.

Степень отклонения реакции от равновесия обычно рассчитывается по выражению:

$$\Delta G/R T = \lg \Pi_{A_i}^{V_i} - \lg K_p \quad (7)$$

где  $\Pi_{A_i}^{V_i}$  – фактическое состояние реакции ;

$K_p$  – константа равновесия реакции;

$A_i$  и  $V_i$  – активности и стехиометрические коэффициенты веществ.

Расчет отклонения от равновесия реакций (1) и (4) был выполнен с использованием фактических экспериментальных данных, полученных в промышленных условиях при обработке чугуна диспергированным магнием, вводимым в чугун через фурму погружения в струе газа–носителя. Условия получения экспериментальных данных были следующие: масса обрабатываемого чугуна – 92 тонны, температура чугуна – 1335<sup>0</sup>С, глубина погружения фурмы – 2м. Обрабатываемый чугун содержал: углерода – 4%; кремния – 0,7%; марганца – 0,15%; фосфора – 0,06%; серы – 0,027%. На протяжении всей обработки из ковша периодически отбирали пробы чугуна, результаты анализа которых приведены в табл.1.

Расчет величины константы равновесия реакции (1) выполняли с использованием зависимости 8:

$$\lg K_{p_1} = \frac{22754}{T} - 9,63 \quad (8)$$

Расчет величины константы фактического состояния реакции (1) на различных этапах обработки выполняли с использованием зависимости (9):

$$\ell g K_{\Phi_1} = \ell g \left( \frac{(\alpha_{MgS})}{P_{Mg} [\alpha_S]} \right), \quad (9)$$

для чего при помощи соотношения (10), с учетом параметров взаимодействия рассчитали величину коэффициента активности серы на различных этапах обработки.

$$\ell g f_S = \ell g^C [C] + \ell g^S [Si] + \ell g^{Mn} [Mn] + \ell g^P [P] + \ell g^S [S] + \ell g^M [Mg]. \quad (10)$$

Таблица.1. Изменение содержания серы и магния в чугуна на различных этапах обработки чугуна гранулированным магнием в ковше

| Этап обработки     | Содержание в чугуна, % |        |
|--------------------|------------------------|--------|
|                    | серы                   | магния |
| исходное состояние | 0,027                  | 0,000  |
| I                  | 0,020                  | 0,007  |
| II                 | 0,013                  | 0,014  |
| III                | 0,007                  | 0,020  |
| IV                 | 0,006                  | 0,021  |
| V                  | 0,005                  | 0,022  |
| VI                 | 0,003                  | 0,024  |

Отношение полученных расчетным путем величин константы фактического состояния реакции и константы равновесия реакции 1 для различных этапов обработки, характеризующее отклонение реакции от равновесия, представлено в виде зависимости, на рис.1. Видно, что

отклонение реакции 1 от равновесия незначительно, т.е. эта реакция протекает слабо.

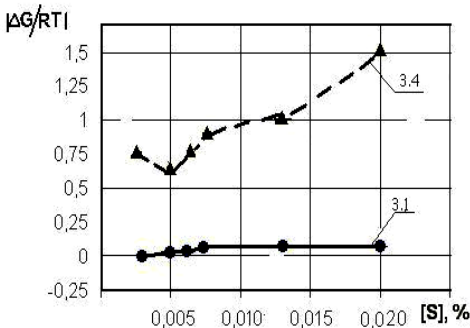


Рис.1. Зависимость величины  $\Delta G/RT$  реакций (1) и (4) от содержания серы в чугуна.

Расчет величины константы равновесия реакции (4) выполняли с использованием зависимости (11):

$$\ell g K_{p_4} = \frac{15650}{T} - 6,11. \quad (11)$$

Расчет величины константы фактического состояния реакции (4) на различных этапах обработки выполняли с использованием зависимости (12):

$$\ell g K_{\phi.4} = \ell g \left( \frac{\alpha_{MgS}}{\alpha_S \cdot \alpha_{Mg}} \right). \quad (12)$$

Определение коэффициента активности магния в чугунах для различных этапов обработки рассчитывали с использованием выражения (13):

$$\ell g f_{Mg} = \ell C_{Mg} [C] + \ell S_{Mg}^{Si} [Si] + \ell S_{Mg}^S [S]. \quad (13)$$

Отношение полученных расчетным путем величин константы фактического состояния и константы равновесия реакции 4 для различных этапов обработки, характеризующее степень отклонения реакции от равновесия, представленного в виде зависимости на рис.1. Анализ представленных на рис.1 данных свидетельствует о том, что отклонение от равновесия реакции взаимодействия растворенного магния и серы более существенно, чем отклонение от равновесия реакции взаимодействия парообразного магния и серы, следовательно, более вероятным является протекание реакции между растворенным в чугунах магнием и серой.

Реализации механизма по схеме (4) способствует существенное растворение магния в чугунах. Расчеты величины растворимого в чугунах магния по реакции (4) при условиях ковшевой обработки (глубине ввода магния от 0,5 до 4,0 м и температуре 1400<sup>0</sup>С) показали, что значение [Mg] возрастает со снижением температуры и ростом давления, величина [Mg] может достигать 0,8–1,0% и выше, особенно в ограниченных локальных зонах ввода при обеспечении соответствующих условий.

Изложенные положения составили основу эффективной технологии десульфурации чугуна инжестированием диспергированного магния в чугуны через фурму погружения, согласно которой магнистый перед взаимодействием с серой должен быть подготовлен к процессу путем нагрева, плавления, и испарения его на максимальной глубине, где имеются наиболее благоприятные условия для растворения магния в железоуглеродистом расплаве.

1. Воронова Н.А. Десульфурация чугуна магнием. – М.: Металлургия, 1980. 240 с.
2. Основные направления повышения эффективности десульфурации чугуна магнием / С.П. Ефименко, А.М. Зборщик, В.Л. Пилюшенко // Сталь. – 1986. – №4. – С.16–20.
3. Использование методов термодинамики необратимых и неравновесных процессов для исследования металлургических процессов / Ю.Н. Яковлев, Л.В. Камкина // Металл и литейные материалы Украины. – 1995. – №5. – С.9–13.