



*The analysis of thermodynamic models, which can be used for calculation of phosphorus allocation in the process of melting in steel-making furnace, is presented. It is shown, that temperature of melting process, basic capacity and oxidability of slag mixture in furnace influence to a greatest extent on allocation of phosphorus.*

В. Ф. СОБОЛЕВ, А. А. ЧИЧКО, БНТУ,  
Н. В. АНДРИАНОВ, М. А. МУРИКОВ, РУП «БМЗ»

УДК 669.27

## ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА В ПРОЦЕССЕ ПЛАВКИ В СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧАХ

Известно, что фосфор является вредной примесью, отрицательно влияющей на механические свойства стали, в частности, вызывающей повышение хрупкости. В большинстве распространенных марок сталей допустимое содержание фосфора ограничивается пределами 0,015–0,07%. Поэтому при получении высококачественной стали распространена практика окисления фосфора и перевод его в шлак по ходу плавки, т.е. дефосфорация металла. Шлак при этом выступает в роли экстрагента, извлекающего фосфор из металла и прочно его удерживающего в виде оксида.

Цель данной работы – рассмотрение химических процессов, лежащих в основе удаления фосфора из металла под основными шлаками в условиях плавки современных ДСП, и сравнительная характеристика методов расчета процесса дефосфорации.

Распределение фосфора является важным показателем шлака, поэтому за последние 20 лет немало исследований было посвящено установлению корреляций его значений с составом и температурой шлака. В ряде случаев на практике использование подобных корреляций оправдано, так как помогает избежать громоздких вычислений и не требует труднодоступных термодинамических данных для высокотемпературных условий.

Среди разработанных полуэмпирических моделей-корреляций можно отметить следующие: термодинамическая модель Хэйли [1]:

$$\log(L_p) = (22350/T) + 0,08 \cdot \%CaO + 2,5 \log(\%FeO) - 16;$$

термодинамическая модель Туркдогана [2]:

$$\log(L_p) = (7415/(T-273)) + 0,071(\%CaO + 0,3 \cdot \%MgO) + 2,5 \log(\gamma(FeO) \cdot \%FeO) - 8,924;$$

термодинамическая модель Жанга [3]:

$$\log(L_p) = (11000/T) + (1/T)(162 \cdot \%CaO + 127,5 \cdot \%MgO + 28,5 \cdot \%MnO) + 2,5 \log(\%FeO) - 0,000628 \cdot \%SiO_2 - 10,76;$$

термодинамическая модель Сюито [4]:

$$\log(L_p) = (10730/T) + 4,11 \log(\%CaO + 0,3 \cdot \%MgO - 0,05 \cdot \%FeO) + 2,5 \log(\%FeO) + 0,5 \log(\%P_2O_5) - 13,87,$$

где  $\%i$  – массовое содержание  $i$ -го компонента в шлаке.

Следует отметить, что эмпирические корреляции нередко несут большие систематические ошибки и дают разные результаты из-за фундаментальных различий в приближениях. Поэтому корреляции разных авторов могут давать существенные расхождения для одинаковых составов и температур шлака. Представленные модели позволяют оценить распределение фосфора  $L_p$  в процессе плавки.

Несмотря на значительное развитие расчетных методов определения дефосфорирующей способности шлака, нельзя не упомянуть об исторически первых графических зависимостях, обобщающих непосредственный экспериментальный материал. Примером являются экспериментальные данные по зависимости  $L_p$  от состава шлака и температуры, приведенные в [5] (рис. 1).

**Термодинамическое описание процесса дефосфорации металла**

Фосфор является поверхностно-активным элементом, поэтому реакция его окисления получает преимущественное развитие на границе раздела «металл–шлак». В процессе дефосфорации происходит сопряженный процесс перехода фосфора в форму оксида и его перенос из металлической в шлаковую фазу с последующим связыванием. При этом для успешного протекания процесса требуется участие компонентов как шлака, так и металла.

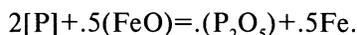
Термодинамической характеристикой, отражающей способность шлака экстрагировать и удерживать фосфор из металла, является распределение фосфора ( $L_p$ ):

$$L_p = \frac{(\%P)}{[\%P]} = 0,44 \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]}, \quad (1)$$

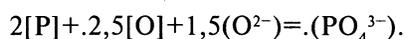
где  $(\%P)$  – процентное содержание фосфора в шлаке;  $[\%P]$  – процентное содержание фосфора в металле.

Численное значение  $L_p$  характеризует максимально возможное для данных температурных условий и состава шлака соотношение содержания фосфора в шлаке и металле. Значение  $L_p$  носит таким образом равновесный характер. Реальное распределение, как правило, отличается от равновесного для данной температуры и химического состава шлака. Например, в шлаках ДСП  $L_p$  находится в пределах от 5 до 50, в конвертерных шлаках – от 50 до 150. Приближение к равновесию в обоих случаях лимитируется кинетикой массопереноса фосфора.

Наиболее ранние исследования описывали дефосфорацию уравнением химической реакции:



При рассмотрении процесса дефосфорации в ионном виде более точной записью реакции является уравнение



Более поздние исследования подтвердили значительное влияние кислородного потенциала на границе раздела «металл–шлак» на распределение фосфора. При этом константа равновесия для этой реакции может быть представлена как:

$$K_p = \frac{a(PO_4^{3-})}{a[P]a^{2,5}(O)a^{1,5}(O^{2-})}, \quad (2)$$

где  $a_i$  – активность  $i$ -го вещества.

Из выражения для констант равновесия видно, что протеканию процесса удаления фосфора из металла способствует понижение активности его оксида в шлаке. Поэтому для успешного протекания дефосфорации нужно дальнейшее связывание оксида фосфора в шлаке в форме различных соединений. Так как оксид фосфора имеет кислотную природу, то для его прочного связывания необходимо наличие в шлаке основных оксидов. В роли последних в сталеплавильном производстве выступают FeO, CaO, MgO, MnO. Реакции связывания оксида фосфора с их участием можно представить следующими уравнениями химических реакций:



Суммарное уравнение реакции дефосфорации в этом случае можно записать в виде

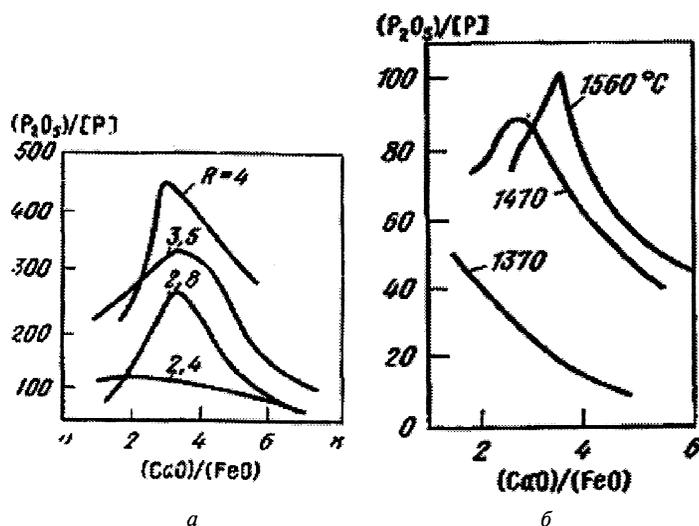
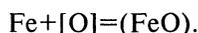


Рис. 1. Зависимость распределения фосфора от основности шлака  $R$  (а) и температуры (б) по данным [5]

Для упрощения расчета во многих случаях может быть принято, что содержание растворенного кислорода в металле определяется реакцией



Таким образом, содержание кислорода [O] зависит от активности FeO в шлаке. Суммарную реакцию дефосфорации можно представить уравнением:



В этом случае суммарное выражение для константы равновесия процесса дефосфорации принимает вид

$$K_m = \frac{a(\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2)}{a^2[\text{P}]a^5(\text{FeO})a^3(\text{MeO})}. \quad (3)$$

Для удобства дальнейших расчетов необходимо избавиться в выражениях констант реакций от степеней, стоящих при активностях соединений фосфора. После перехода к массовым концентрациям и приведения формул фосфатов к виду  $\text{Me}_{1,5}\text{PO}_4$  выражение (3) может быть преобразовано как:

$$K_{m'} = \frac{n(\text{Me}_{1,5}\text{PO}_4)\gamma(\text{Me}_{1,5}\text{PO}_4)}{n[\text{P}]\gamma[\text{P}]n^{2,5}(\text{FeO})\gamma^{2,5}(\text{FeO})n^{1,5}(\text{MeO})\gamma^{1,5}(\text{MeO})}, \quad (4)$$

где  $n_i$  – массовое содержание веществ в шлаке (круглые скобки) или металле (квадратное скобки);  $\gamma_i$  – коэффициент активности  $i$ -го вещества по отношению к 1%-ному состоянию.

Распределение фосфора между металлом и  $i$ -м фосфатом в шлаке равно

$$L_{p_i} = \frac{n(\text{Me}_{1,5}\text{PO}_4)}{n[\text{P}]} = K_{m'} n^{2,5}(\text{FeO})\gamma^{2,5}(\text{FeO})n^{1,5}(\text{MeO})\gamma^{1,5}(\text{MeO})\gamma[\text{P}]\gamma^{-1}(\text{Me}_{1,5}\text{PO}_4). \quad (5)$$

Так как суммарная концентрация фосфора в шлаке равна сумме его концентраций в форме различных фосфатов, то

$$L_p = \frac{\sum n(\text{Me}_{1,5}\text{PO}_4)}{n[\text{P}]} = n^{2,5}(\text{FeO})\gamma^{2,5}(\text{FeO})\gamma[\text{P}] \sum K_{m_i} n^{1,5}(\text{MeO})\gamma^{1,5}(\text{MeO})\gamma^{-1}(\text{Me}_{1,5}\text{PO}_4), \quad (6)$$

где  $K_{m_i}$  – равновесная константа образования чистого  $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$  по соответствующей химической реакции.

После логарифмирования уравнения (6) получаем

$$L_n(L_p) = 2,5 \ln n(\text{FeO}) + \ln \sum K_{m_i} + 1,5 \sum \ln n(\text{MeO}) + 2,5 \ln \gamma(\text{FeO}) + \ln \gamma[\text{P}] + \\ + 1,5 \sum \ln \gamma(\text{MeO}) - \ln \sum \gamma(\text{Me}_{1,5}\text{PO}_4) \quad (7)$$

или

$$L_n(L_p) = 2,5 \ln n(\text{FeO}) + \ln \sum K_{m_i} + 1,5 \sum \ln n(\text{MeO}) + f(\gamma), \quad (8)$$

где  $f(\gamma)$  – сумма логарифмов всех членов коэффициентов активности.

Таким образом, более высоким значениям  $L_p$  должны соответствовать более высокие содержания FeO и основного оксида MeO, т.е. высокая окисленность и основность шлака. При этом также видно, что для прочих равных условий  $L_p$  будет более высоким для более устойчивых фосфатов с высоким значением  $K_{m_i}$ .

Самой высокой устойчивостью при высоких температурах обладают фосфаты щелочноземельных металлов. На рис. 2 показаны температурные зависимости для энергии Гиббса разложения фосфатов магния и кальция по уравнению

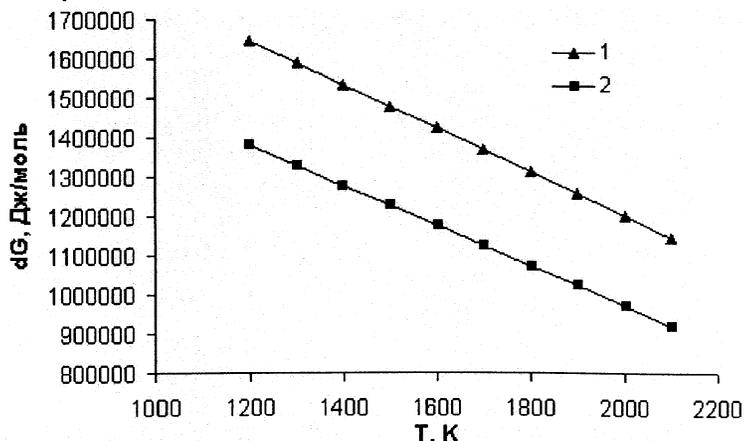


Рис. 2. Температурные зависимости энергии Гиббса разложения фосфатов кальция (1) и магния (2)

Энергии разложения фосфатов железа и марганца неизвестны, однако известно [5], что фосфат железа является малоустойчивым и легко распадается после расплавления металла при дальнейшем повышении температуры по ходу выплавки стали.

Основную трудность при использовании термодинамических расчетов представляет наличие термодинамических данных. Коэффициенты активности  $\gamma_i$  могут быть вычислены на основе различных моделей строения шлаковых расплавов, например, на основе модели регулярных растворов Даркена [6] или модели Кожеурова [7]. Вместо указанных коэффициентов можно использовать член  $f(\gamma)$ , но он определяется только экспериментально. В некоторых исследованиях были развиты корреляции  $f(\gamma)$  с концентрациями между ферратом, свободным кислородом ионов и температурой. Однако они достаточно хорошо выполняются лишь для ограниченных интервалов основностей.

Члены  $K_m$  могут быть вычислены из свободных энергий образования для разных входящих в состав соединений, однако справочные данные по ним могут несколько различаться. Поэтому в любом случае требуется проверка адекватности модели распределения фосфора по экспериментальным данным.

#### *Определение наиболее адекватного способа определения $L_p$*

Для практических нужд для определения дефосфорирующей способности шлака и оптимизации его состава может быть использовано большое число средств: термодинамические расчеты, полуэмпирические модели, графические зависимости  $L_p$  от состава и температуры шлака. Тем не менее, для практического использования более удобны математические модели, которые в отличие от графических зависимостей и номограмм позволяют более точно учесть влияние химического состава и температуры шлака каждой конкретной печи. С другой стороны, подобные модели позволяют оптимизировать состав шлака для достижения требуемого уровня содержания фосфора в металле и легко автоматизировать процесс управления шлаковым режимом плавки.

Другим важным моментом является выбор математической модели процесса. С одной стороны, более точных результатов можно ожидать при использовании термодинамических моделей, учитывающих протекание совокупности химических реакций в системе «шлак–металл». С другой стороны, следует отметить, что подобные модели требуют для своей реализации большого количества труднодоступных термодинамических данных, относящихся к высокотемпературным условиям. Даже в случае наличия таких данных их значения, установленные различными авторами, могут существенно различаться, что связано с большой погрешностью высокотемпературных экспериментов. К тому же расчеты с использованием термодинамических данных требуют решения громоздких систем уравнений и неудобны для инженерных расчетов.

Хорошей альтернативой являются полуэмпирические модели, сочетающие относительную простоту вычислений и доступность параметров. Основной их недостаток – выполнение достаточной точности лишь в определенном интервале составов, для которых они были изначально установлены. В любом случае перед началом оптимизации состава шлака в ходе предварительных исследований необходимо выбрать модель или корреляцию, наиболее точно описывающую изучаемую систему. Затем в ходе дальнейших экспериментов могут корректироваться некоторые коэффициенты или параметры.

#### **Выводы**

Общими факторами, оказывающими наибольшее влияние на распределение фосфора, являются возрастание температуры, уменьшающее  $L_p$ ; высокая основность шлаков, увеличивающая  $L_p$ ; высокая окисленность шлака, увеличивающая  $L_p$ .

При низких температурах желательно повышение содержания в шлаке оксида железа. По мере прогрева для поддержания хорошей дефосфорирующей способности шлака требуется повышение содержания в нем оксидов, образующих устойчивые фосфаты. Наиболее доступен из них CaO. Использование MgO не может быть эквивалентной заменой CaO, так как устойчивость соответствующего фосфата значительно ниже.

#### **Литература**

1. Healy G.W. A new look at phosphorus distribution // JISI. 1970. N.6. P. 664–668.
2. Turkdogan E.T. Slag composition variations causing variations in steel dephosphorisation and desulphurisation in oxygen steelmaking // ISIJ International. 2000. N.7. P. 827–832.
3. Zhang X.F., Sommerville I.D., Tiger J. M. An equation for the equilibrium distribution of phosphorus between basic slags and steel // ISS Trans. 1985. N.1. P. 29–34.
4. Suito H., Inoue F., Takada M.. Phosphorus distribution between liquid iron and MgO saturated slags of the system CaO – MgO – FeO<sub>x</sub> – SiO<sub>2</sub> // Trans. ISIJ. 1981. N.3. P. 251–259.
5. Линчевский Б.В., Соболевский А.Л., Кальменев А.А. *Металлургия черных металлов*. М.: *Металлургия*, 1986.
6. Darken L.S. Thermodynamics of binary metallic solutions // Transactions of AIME. 1967. N.1. P. 80–90.
7. Кожеуров В. А. *Термодинамика металлургических шлаков*. Свердловск: ГНТИЛ, 1955.