

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДА ПРИ КОМПЛЕКСНОМ РАСКИСЛЕНИИ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe–Co

В.Я. Дашевский, д.т.н., заведующий лабораторией
А.А. Александров, к.т.н., старший научный сотрудник
Л.И. Леонтьев, академик РАН, главный научный сотрудник

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва, Россия)

Аннотация. Предложена методика термодинамического анализа процесса комплексного раскисления металлических расплавов. Данная методика позволяет определить влияние более слабого элемента-раскислителя на повышение раскислительной способности более сильного. Кривые растворимости кислорода проходят через минимум. Анализ уравнения зависимости концентрации кислорода в расплаве от содержания элементов-раскислителей на наличие экстремума позволил получить уравнение для определения содержания более сильного элемента-раскислителя, при котором концентрация кислорода будет минимальной. Проведен термодинамический анализ совместного влияния алюминия и кремния на растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Co. В продуктах реакции раскисления возможно образование как муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), так и кианита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Наличие кремния в расплаве усиливает раскислительную способность алюминия: незначительно в случае образования соединения $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и существенно в случае образования соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Кривые растворимости кислорода в случае образования соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ проходят через минимум, положение которого зависит от содержания алюминия в расплаве и не зависит от содержания кремния. Содержание алюминия в точках минимума незначительно снижается от железа к кобальту, как и в случае расплавов системы Fe–Co–Al. Дальнейшие присадки алюминия приводят к возрастанию концентрации кислорода. Определены области образования соединений Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и SiO_2 от содержания алюминия и кремния в расплаве.

Ключевые слова: термодинамический анализ, комплексное раскисление, расплавы системы Fe–Co, алюминий, кремний, растворимость кислорода.

E-MAIL: vdashev@imet.ac.ru

При получении чистых металлов и сплавов одна из обязательных операций – проведение процесса раскисления. Кислород, содержащийся в металлах и сплавах, снижает их служебные свойства. Получение готового металла с минимальной концентрацией кислорода является основной задачей процесса раскисления, в результате которого достигается снижение концентрации растворенного кислорода. Степень понижения концентрации растворенного кислорода, при прочих равных условиях, обусловлена раскислительной способностью элемента-раскислителя. Раскислительная способность элемента может быть определена как концентрация растворенного в расплаве кислорода, находящегося при данной температуре в равновесии с определенным содержанием элемента-раскислителя, также растворенного в расплаве. Большей раскислительной способностью обладает тот элемент, которому при данной температуре и одинаковом содержании в расплаве соответствует более низкая концентрация кислорода.

В случае комплексного раскисления металлического расплава активности оксидов, образующихся в результате процесса раскисления, меньше единицы. За счет этого при одном и том же содержании элементов-раскислителей можно получить металл с более низкой

концентрацией кислорода, следовательно более глубоко раскисленный. При комплексном раскислении продукты реакции раскисления – растворы оксидов могут плавиться при более низких температурах, чем чистые оксиды, что расширяет возможности получения продуктов реакции в жидком состоянии. В большинстве случаев элементы-раскислители повышают активность друг друга в расплавах.

Ранее авторами проведен термодинамический анализ раздельного влияния алюминия и кремния на растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Co [1, 2]. Представляет интерес оценить совместное влияние алюминия и кремния на растворимость кислорода в расплавах этой системы.

Термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах Fe–Co–R'–R''–O. При совместном раскислении двумя раскислителями (R' и R'') преимущественное участие в реакции принимает более сильный раскислитель (R'), однако, если оксиды элементов-раскислителей образуют химические соединения ($xR'_m\text{O}_n \cdot yR''_k\text{O}_l$), то это способствует участию более слабого раскислителя (R'') в процессе раскисления.

Процесс раскисления может быть представлен реакциями

$$R'_m O_n = m[R'] + n[O], \quad (1)$$

$$K_{(1)} = \frac{a_{R'}^m a_O^n}{a_{R'_m O_n}} = \frac{([\%R'] f_{R'})^m ([\%O] f_O)^n}{a_{R'_m O_n}}; \quad (1a)$$

$$R''_k O_l = k[R''] + l[O], \quad (2)$$

$$K_{(2)} = \frac{a_{R''}^k a_O^l}{a_{R''_k O_l}} = \frac{([\%R''] f_{R''})^k ([\%O] f_O)^l}{a_{R''_k O_l}}; \quad (2a)$$

$$xR'_m O_n \cdot yR''_k O_l = xR'_m O_n + yR''_k O_l, \quad (3)$$

$$K_{(3)} = \frac{a_{R'_m O_n}^x a_{R''_k O_l}^y}{a_{xR'_m O_n \cdot yR''_k O_l}}.$$

Если образующийся комплексный оксид $xR'_m O_n \cdot yR''_k O_l$ твердый при температуре металлического расплава, то активность его равна единице, тогда

$$K_{(3a)} = a_{R'_m O_n}^x \cdot a_{R''_k O_l}^y. \quad (3a)$$

Из уравнений констант равновесия реакций раскисления (1) и (2) могут быть определены зависимости активности кислорода в расплаве от содержания каждого раскислителя

$$\lg a_{O(R')} = \lg ([\%O] f_O)_{R'} = \frac{1}{n} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{R'_m O_n} - m \lg [\%R'] - m e_{R'}^{R'} [\%R'] - m e_{R'}^O [\%O] \right\}. \quad (4)$$

$$\lg a_{O(R'')} = \lg ([\%O] f_O)_{R''} = \frac{1}{l} \left\{ \lg K_{(2)} + \lg a_{R''_k O_l} - k \lg [\%R''] - k e_{R''}^{R''} [\%R''] - k e_{R''}^O [\%O] \right\}. \quad (5)$$

Величину $[\%O]$ в правой части уравнений (4) и (5) можно заменить выражениями $\left(\frac{K_{(1)}}{[\%R']^m} \right)^{1/n}$ и $\left(\frac{K_{(2)}}{[\%R'']^k} \right)^{1/l}$ соответственно, если принять в уравнениях (1a) и (2a), что $f_{R'} \approx 1$, $f_{R''} \approx 1$ и $f_O \approx 1$ в связи с малостью величины $[\%O]$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [3]. Тогда уравнения (4) и (5) примут вид:

$$\lg ([\%O] f_O)_{R'} = \frac{1}{n} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{R'_m O_n} - m \lg [\%R'] - m e_{R'}^{R'} [\%R'] - m e_{R'}^O \left(\frac{K_{(1)}}{[\%R']^m} \right)^{1/n} \right\}. \quad (4a)$$

$$\lg ([\%O] f_O)_{R''} = \frac{1}{l} \left\{ \lg K_{(2)} + \lg a_{R''_k O_l} - k \lg [\%R''] - k e_{R''}^{R''} [\%R''] - k e_{R''}^O \left(\frac{K_{(2)}}{[\%R'']^k} \right)^{1/l} \right\}. \quad (5a)$$

В случае совместного раскисления обоими раскислителями активности кислорода, определяемые уравнениями (4a) и (5a) равны, откуда, с учетом взаимного влияния R' и R'' друг на друга, можно записать

$$\begin{aligned} & \frac{1}{n} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{R'_m O_n} - m \lg [\%R'] - m e_{R'}^{R'} [\%R'] - \right. \\ & \quad \left. - m e_{R'}^{R''} [\%R''] - m e_{R'}^O \left(\frac{K_{(1)}}{[\%R']^m} \right)^{1/n} \right\} = \\ & = \frac{1}{l} \left\{ \lg K_{(2)} + \lg a_{R''_k O_l} - k \lg [\%R''] - k e_{R''}^{R''} [\%R''] - \right. \\ & \quad \left. - k e_{R''}^{R'} [\%R'] - k e_{R''}^O \left(\frac{K_{(2)}}{[\%R'']^k} \right)^{1/l} \right\}. \quad (6) \end{aligned}$$

Уравнение (6) показывает взаимосвязь между содержаниями раскислителей R' и R'' и активностями оксидов. Решая совместно уравнение (6) с уравнением (3a), можно выразить активности оксидов $R'_m O_n$ и $R''_k O_l$ через содержание в расплаве раскислителей R' и R'' :

$$\begin{aligned} \lg a_{R'_m O_n} = & \frac{ynl}{xn + yl} \left\{ \frac{1}{yl} \lg K_{(3a)} - \frac{1}{n} \lg K_{(1)} + \frac{1}{l} \lg K_{(2)} + \right. \\ & + \frac{m}{n} \lg [\%R'] - \frac{k}{l} \lg [\%R''] + \left(\frac{m}{n} e_{R'}^{R'} - \frac{k}{l} e_{R''}^{R'} \right) [\%R'] + \\ & + \left(\frac{m}{n} e_{R'}^{R''} - \frac{k}{l} e_{R''}^{R''} \right) [\%R''] + \frac{m}{n} e_{R'}^O \left(\frac{K_{(1)}}{[\%R']^m} \right)^{1/n} - \\ & \quad \left. - \frac{k}{l} e_{R''}^O \left(\frac{K_{(2)}}{[\%R'']^k} \right)^{1/l} \right\}. \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg a_{R''_k O_l} = & \frac{xnl}{xn + yl} \left\{ \frac{1}{xn} \lg K_{(3a)} + \frac{1}{n} \lg K_{(1)} - \frac{1}{l} \lg K_{(2)} - \right. \\ & - \frac{m}{n} \lg [\%R'] + \frac{k}{l} \lg [\%R''] - \left(\frac{m}{n} e_{R'}^{R'} - \frac{k}{l} e_{R''}^{R'} \right) [\%R'] - \\ & - \left(\frac{m}{n} e_{R'}^{R''} - \frac{k}{l} e_{R''}^{R''} \right) [\%R''] - \frac{m}{n} e_{R'}^O \left(\frac{K_{(1)}}{[\%R']^m} \right)^{1/n} + \\ & \quad \left. + \frac{k}{l} e_{R''}^O \left(\frac{K_{(2)}}{[\%R'']^k} \right)^{1/l} \right\}. \quad (8) \end{aligned}$$

В соответствии с реакцией (1) концентрация кислорода, равновесная с заданным содержанием раскислителя R' , может быть рассчитана по уравнению

$$\begin{aligned} \lg [\%O]_{R'} = & \frac{1}{n} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{R'_m O_n} - m \lg [\%R'] - \right. \\ & \left. - (m e_{R'}^{R'} + n e_{R'}^{R''}) [\%R'] - (m e_{R'}^O + n e_{R'}^O) \left(\frac{K_{(1)}}{[\%R']^m} \right)^{1/n} \right\}. \quad (9) \end{aligned}$$

При совместном раскислении расплава раскислителями R' и R'' , с учетом полученных зависимостей (7) и (8) и взаимного влияния R' и R'' друг на друга, уравнение (9) примет вид

$$\lg[\%O]_{(R'+R'')} = \frac{1}{xn + yl} \left\{ \lg K_{(3a)} + x \lg K_{(1)} + y \lg K_{(2)} - \right. \\ \left. - x m \lg[\%R'] - y k \lg[\%R''] - [x m e_{R'}^{R'} + y k e_{R''}^{R'} + \right. \\ \left. + (xn + yl) e_O^{R'}] [\%R'] - [x m e_{R'}^{R''} + y k e_{R''}^{R''} + \right. \\ \left. + (xn + yl) e_O^{R''}] [\%R''] - [x m e_{R'}^O + (xn + yl) e_O^O] \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{K_{(1)}}{[\%R']^m} \right)^{1/n} - y k e_{R''}^O \left(\frac{K_{(2)}}{[\%R'']^k} \right)^{1/l} \right\}. \quad (9a)$$

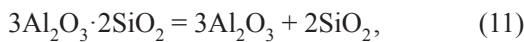
Кривые растворимости кислорода проходят через минимум. Анализ уравнения (9a) на наличие экстремума позволяет получить уравнение для определения содержания раскислителя $[\%R']^*$, при котором концентрация кислорода будет минимальной

$$[\%R']^* = - \frac{xm}{2,3 [x m e_{R'}^{R'} + y k e_{R''}^{R'} + (xn + yl) e_O^{R'}]}. \quad (10)$$

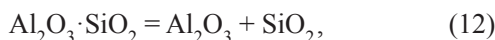
Если в процессе раскисления принимает участие один элемент-раскислитель R и продуктом реакции является оксид $R_m O_n$, то уравнение (10) примет вид

$$[\%R]^* = - \frac{m}{2,3 [m e_R^R + n e_O^O]}. \quad (10a)$$

Система Fe–Co–Al–Si–O. При совместном раскислении расплавов системы Fe–Co алюминием и кремнием преимущественное участие в реакции принимает алюминий. Образование химических соединений между оксидами кремния и алюминия способствует участию кремния в процессе раскисления. В продуктах реакции раскисления возможно образование как муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) [4], так и кианита ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) [3]. Рассмотрим оба случая: в первом случае продуктом реакции совместного раскисления алюминием и кремнием является соединение $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (вариант 1), во втором – $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (вариант 2). Реакции разложения муллита и кианита приведены ниже:



$$K_{(11)} = \frac{a_{Al_2O_3}^3 a_{SiO_2}^2}{a_{3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2}}; \quad (11a)$$



$$K_{(12)} = \frac{a_{Al_2O_3} a_{SiO_2}}{a_{Al_2O_3 \cdot SiO_2}}. \quad (12a)$$

В работе [4] приведен обзор исследований по определению величины $\lg K_{(11)}$. На основании данных, приведенных в работе [4], можно принять, что при 1873 K $\lg K_{(11)} = -1,2$. Значение величины $\lg K_{(12)}$ приведено в работе [3]:

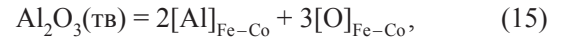
$$\lg K_{(12)} = \frac{8765}{T} + 0,63,$$

при 1873 K $\lg K_{(12)} = -4,05$. При активностях $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, равных единице, в соответствии с уравнениями (11a) и (12a) можно записать:

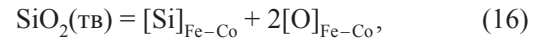
$$3 \lg a_{Al_2O_3} + 2 \lg a_{SiO_2} = -1,2 \text{ (вариант 1);} \quad (13)$$

$$\lg a_{Al_2O_3} + \lg a_{SiO_2} = -4,05 \text{ (вариант 2).} \quad (14)$$

Из уравнений констант равновесия реакций раскисления железокобальтовых расплавов отдельно алюминием и кремнием



$$K_{(15)} = \frac{([\%Al] f_{Al})^2 ([\%O] f_O)^3}{a_{Al_2O_3}}; \quad (15a)$$



$$K_{(16)} = \frac{([\%Si] f_{Si}) ([\%O] f_O)^2}{a_{SiO_2}} \quad (16a)$$

могут быть определены зависимости активности кислорода в расплаве от содержания алюминия и кремния соответственно:

$$\lg([\%O] f_O)_{Al} = 1/3 \lg K_{(15)} + 1/3 \lg a_{Al_2O_3} - \\ - 2/3 \lg [\%Al] - 2/3 e_{Al(Fe-Co)}^{Al} [\%Al] - \\ - 2/3 e_{Al(Fe-Co)}^O \left(\frac{K_{(15)}}{[\%Al]^2} \right)^{1/3}; \quad (17)$$

$$\lg([\%O] f_O)_{Si} = 1/2 \lg K_{(16)} + 1/2 \lg a_{SiO_2} - \\ - 1/2 \lg [\%Si] - 1/2 e_{Si(Fe-Co)}^{Si} [\%Si] - \\ - 1/2 e_{Si(Fe-Co)}^O \left(\frac{K_{(16)}}{[\%Si]} \right)^{1/2}. \quad (18)$$

В случае совместного раскисления алюминием и кремнием активности кислорода, определяемые уравнениями (17) и (18) равны, откуда, с учетом взаимного влияния алюминия и кремния друг на друга, можно записать

$$1/3 \lg K_{(15)} + 1/3 \lg a_{Al_2O_3} - 2/3 \lg [\%Al] - \\ - 2/3 e_{Al(Fe-Co)}^{Al} [\%Al] - 2/3 e_{Al(Fe-Co)}^{Si} [\%Si] -$$

$$\begin{aligned}
 & -2/3 e_{\text{Al(Fe-Co)}}^{\text{O}} \left(\frac{K_{(15)}}{[\% \text{Al}]^2} \right)^{1/3} = 1/2 \lg K_{(16)} + \\
 & + 1/2 \lg a_{\text{SiO}_2} - 1/2 \lg [\% \text{Si}] - 1/2 e_{\text{Si(Fe-Co)}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}] - \\
 & - 1/2 e_{\text{Si(Fe-Co)}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}] - 1/2 e_{\text{Si(Fe-Co)}}^{\text{O}} \left(\frac{K_{(16)}}{[\% \text{Si}]} \right)^{1/2}. \quad (19)
 \end{aligned}$$

Уравнение (19) показывает взаимосвязь между содержаниями алюминия и кремния и активностями оксидов.

Активность кремнезема из уравнений (13) и (14) при 1873 К равна

$$\lg a_{\text{SiO}_2} = -0,6 - 1,5 \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (\text{вариант 1}); \quad (13a)$$

$$\lg a_{\text{SiO}_2} = -4,05 - \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (\text{вариант 2}). \quad (14a)$$

Решая совместно уравнение (19) с уравнениями (13a) и (14a), можно выразить активность глинозема через содержание алюминия и кремния в расплаве:

вариант 1

$$\begin{aligned}
 \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = & \frac{1}{13} \left\{ -3,6 - 4 \lg K_{(15)} + 6 \lg K_{(16)} + \right. \\
 & + 8 \lg [\% \text{Al}] - 6 [\% \text{Si}] + \left(8 e_{\text{Al(Fe-Co)}}^{\text{Al}} - 6 e_{\text{Si(Fe-Co)}}^{\text{Al}} \right) \times \\
 & \times [\% \text{Al}] - \left(8 e_{\text{Al(Fe-Co)}}^{\text{Si}} - 6 e_{\text{Si(Fe-Co)}}^{\text{Si}} \right) [\% \text{Si}] + \\
 & \left. + 8 e_{\text{Al(Fe-Co)}}^{\text{O}} \left(\frac{K_{(15)}}{[\% \text{Al}]^2} \right)^{1/3} - 6 e_{\text{Si(Fe-Co)}}^{\text{O}} \left(\frac{K_{(16)}}{[\% \text{Si}]} \right)^{1/2} \right\}; \quad (20)
 \end{aligned}$$

вариант 2

$$\begin{aligned}
 \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = & -2,43 - 0,4 \lg K_{(15)} + 0,6 \lg K_{(16)} + \\
 & + 0,8 \lg [\% \text{Al}] - 0,6 [\% \text{Si}] + \left(0,8 e_{\text{Al(Fe-Co)}}^{\text{Al}} - \right. \\
 & - 0,6 e_{\text{Si(Fe-Co)}}^{\text{Al}} \left. \right) [\% \text{Al}] - \left(0,8 e_{\text{Al(Fe-Co)}}^{\text{Si}} - 0,6 e_{\text{Si(Fe-Co)}}^{\text{Si}} \right) \times \\
 & \times [\% \text{Si}] + 0,8 e_{\text{Al(Fe-Co)}}^{\text{O}} \left(\frac{K_{(15)}}{[\% \text{Al}]^2} \right)^{1/3} - \\
 & - 0,6 e_{\text{Si(Fe-Co)}}^{\text{O}} \left(\frac{K_{(16)}}{[\% \text{Si}]} \right)^{1/2}. \quad (21)
 \end{aligned}$$

Подставляя данные функции в уравнение (9), получим:

вариант 1

$$\begin{aligned}
 \lg [\% \text{O}]_{(\text{Al+Si})} = & \frac{1}{13} \left\{ -1,2 + 3 \lg K_{(15)} + 2 \lg K_{(16)} - \right. \\
 & - 6 \lg [\% \text{Al}] - 2 \lg [\% \text{Si}] - \left[6 e_{\text{Al(Fe-Co)}}^{\text{Al}} + 2 e_{\text{Si(Fe-Co)}}^{\text{Al}} + \right. \\
 & + 13 e_{\text{O(Fe-Co)}}^{\text{Al}} \left. \right] [\% \text{Al}] - \left[6 e_{\text{Al(Fe-Co)}}^{\text{Si}} + 2 e_{\text{Si(Fe-Co)}}^{\text{Si}} + \right. \\
 & + 13 e_{\text{O(Fe-Co)}}^{\text{Si}} \left. \right] [\% \text{Si}] - \left[13 e_{\text{O(Fe-Co)}}^{\text{O}} + 6 e_{\text{Al(Fe-Co)}}^{\text{O}} \right] \times \\
 & \times \left(\frac{K_{(15)}}{[\% \text{Al}]^2} \right)^{1/3} - 2 e_{\text{Si(Fe-Co)}}^{\text{O}} \left(\frac{K_{(16)}}{[\% \text{Si}]} \right)^{1/2} \left. \right\}; \quad (22)
 \end{aligned}$$

вариант 2

$$\begin{aligned}
 \lg [\% \text{O}]_{(\text{Al+Si})} = & -0,81 + 0,2 \lg K_{(15)} + 0,2 \lg K_{(16)} - \\
 & - 0,4 \lg [\% \text{Al}] - 0,2 \lg [\% \text{Si}] - \left[0,4 e_{\text{Al(Fe-Co)}}^{\text{Al}} + \right. \\
 & + 0,2 e_{\text{Si(Fe-Co)}}^{\text{Al}} + e_{\text{O(Fe-Co)}}^{\text{Al}} \left. \right] [\% \text{Al}] - \left[0,4 e_{\text{Al(Fe-Co)}}^{\text{Si}} + \right. \\
 & + 0,2 e_{\text{Si(Fe-Co)}}^{\text{Si}} + e_{\text{O(Fe-Co)}}^{\text{Si}} \left. \right] [\% \text{Si}] - \left[e_{\text{O(Fe-Co)}}^{\text{O}} + \right. \\
 & + 0,4 e_{\text{Al(Fe-Co)}}^{\text{O}} \left. \right] \left(\frac{K_{(15)}}{[\% \text{Al}]^2} \right)^{1/3} - 0,2 e_{\text{Si(Fe-Co)}}^{\text{O}} \left(\frac{K_{(16)}}{[\% \text{Si}]} \right)^{1/2}. \quad (23)
 \end{aligned}$$

Граничные условия применимости уравнений (22) и (23) определяются условиями образования химических соединений $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ при активностях Al_2O_3 и SiO_2 , равных единице. При нулевом содержании кремния уравнениями (22) и (23) пользоваться нельзя.

Рассчитана зависимость концентрации кислорода в расплавах системы Fe–Co от содержания алюминия и кремния при 1873 К. Использованные в расчете значения констант равновесия реакций раскисления алюминием и кремнием, коэффициентов активности и параметров взаимодействия приведены в таблице. Для расплавов на основе железа $e_{\text{Si}}^{\text{Al}} = 0,058$, $e_{\text{Al}}^{\text{Si}} = 0,056$ [5], для расплавов на основе кобальта $e_{\text{Si}}^{\text{Al}} = 0,0964$, $e_{\text{Al}}^{\text{Si}} = 0,0931$ [6]. Величины данных параметров взаимодействия для железокобальтовых расплавов различного состава (см. таблицу) рассчитаны по уравнению [7]

$$\varepsilon_{i(\text{Fe-Co})}^j = \varepsilon_{i(\text{Fe})}^j X_{\text{Fe}} + \varepsilon_{i(\text{Co})}^j X_{\text{Co}}.$$

С учетом приведенных в таблице значений констант равновесия и параметров взаимодействия уравнения (22) и (23) примут вид:

вариант 1

Fe

$$\begin{aligned}
 \lg [\% \text{O}]_{(\text{Al+Si})} = & -3,993 - 0,462 \lg [\% \text{Al}] - \\
 & - 0,154 \lg [\% \text{Si}] + 1,141 [\% \text{Al}] + 0,0243 [\% \text{Si}] + \\
 & + 2,706 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Al}]^{2/3} + 8,732 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Si}]^{1/2}; \quad (24a)
 \end{aligned}$$

Fe – 20 % Co

$$\begin{aligned}
 \lg [\% \text{O}]_{(\text{Al+Si})} = & -4,059 - 0,462 \lg [\% \text{Al}] - \\
 & - 0,154 \lg [\% \text{Si}] + 1,226 [\% \text{Al}] + 0,0484 [\% \text{Si}] + \\
 & + 2,631 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Al}]^{2/3} + 8,481 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Si}]^{1/2}; \quad (24б)
 \end{aligned}$$

Fe – 40 % Co

$$\begin{aligned}
 \lg [\% \text{O}]_{(\text{Al+Si})} = & -4,139 - 0,462 \lg [\% \text{Al}] - \\
 & - 0,154 \lg [\% \text{Si}] + 1,314 [\% \text{Al}] + 0,0735 [\% \text{Si}] + \\
 & + 2,570 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Al}]^{2/3} + 6,815 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Si}]^{1/2}; \quad (24в)
 \end{aligned}$$

Значения константы равновесия реакций (15) и (16), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Fe–Co при 1873 К [1, 2]

Параметр	Co, %					
	0	20	40	60	80	100
$\lg K_{(15)}$	–13,808	–13,889	–13,964	–14,160	–14,619	–15,501
$\lg K_{(16)}$	–4,643	–4,948	–5,357	–5,871	–6,487	–7,204
e_{O}^{O}	–0,17	–0,1389	–0,1064	–0,0725	–0,0370	0
$e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$	0,043	0,0491	0,0554	0,0620	0,0688	0,076
e_{O}^{Al}	–1,17	–1,2586	–1,3507	–1,4465	–1,5462	–1,65
e_{Al}^{O}	–1,98	–2,1287	–2,2834	–2,4443	–2,6117	–2,786
$e_{\text{Si}}^{\text{Si}}$	0,103	0,0933	0,0832	0,0726	0,0616	0,05
e_{O}^{Si}	–0,066	–0,0917	–0,1185	–0,1465	–0,1756	–0,206
e_{Si}^{O}	–0,119	–0,1642	–0,2113	–0,2604	–0,3116	–0,365
$e_{\text{Si}}^{\text{Al}}$	0,058 [5]	0,0652	0,0725	0,0802	0,0881	0,0964 [6]
$e_{\text{Al}}^{\text{Si}}$	0,056 [5]	0,0628	0,0698	0,0772	0,0848	0,0931 [6]

Fe – 60 % Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,263 - 0,462 \lg[\% \text{Al}] - 0,154 \lg[\% \text{Si}] + 1,406[\% \text{Al}] + 0,0997[\% \text{Si}] + 2,288 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Al}]^{2/3} + 4,648 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Si}]^{1/2}; \quad (24\text{c})$$

Fe – 40 % Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,674 - 0,4 \lg[\% \text{Al}] - 0,2 \lg[\% \text{Si}] + 1,314[\% \text{Al}] + 0,0739[\% \text{Si}] + 2,259 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Al}]^{2/3} + 8,860 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Si}]^{1/2}; \quad (25\text{e})$$

Fe – 80 % Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,464 - 0,462 \lg[\% \text{Al}] - 0,154 \lg[\% \text{Si}] + 1,501[\% \text{Al}] + 0,127[\% \text{Si}] + 1,664 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Al}]^{2/3} + 2,736 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Si}]^{1/2}; \quad (24\text{d})$$

Fe – 60 % Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,816 - 0,4 \lg[\% \text{Al}] - 0,2 \lg[\% \text{Si}] + 1,406[\% \text{Al}] + 0,101[\% \text{Si}] + 2,001 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Al}]^{2/3} + 6,042 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Si}]^{1/2}; \quad (25\text{e})$$

Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,778 - 0,462 \lg[\% \text{Al}] - 0,154 \lg[\% \text{Si}] + 1,600[\% \text{Al}] + 0,155[\% \text{Si}] + 8,754 \cdot 10^{-6} / [\% \text{Al}]^{2/3} + 1,404 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Si}]^{1/2}; \quad (24\text{e})$$

Fe – 80 % Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -5,031 - 0,4 \lg[\% \text{Al}] - 0,2 \lg[\% \text{Si}] + 1,501[\% \text{Al}] + 0,129[\% \text{Si}] + 1,449 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Al}]^{2/3} + 3,557 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Si}]^{1/2}; \quad (25\text{d})$$

вариант 2

Fe

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,500 - 0,4 \lg[\% \text{Al}] - 0,2 \lg[\% \text{Si}] + 1,141[\% \text{Al}] + 0,0230[\% \text{Si}] + 2,402 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Al}]^{2/3} + 1,135 \cdot 10^{-4} / [\% \text{Si}]^{1/2}; \quad (25\text{a})$$

Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -5,351 - 0,4 \lg[\% \text{Al}] - 0,2 \lg[\% \text{Si}] + 1,600[\% \text{Al}] + 0,159[\% \text{Si}] + 7,586 \cdot 10^{-6} / [\% \text{Al}]^{2/3} + 1,825 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Si}]^{1/2}. \quad (25\text{e})$$

Fe – 20 % Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,577 - 0,4 \lg[\% \text{Al}] - 0,2 \lg[\% \text{Si}] + 1,226[\% \text{Al}] + 0,0479[\% \text{Si}] + 2,323 \cdot 10^{-5} / [\% \text{Al}]^{2/3} + 1,103 \cdot 10^{-4} / [\% \text{Si}]^{1/2}; \quad (25\text{b})$$

Рассчитанная по уравнениям (24a – e) и (25a – e) зависимость концентрации кислорода от содержания алюминия и кремния в расплавах системы Fe–Co при 1873 К приведена на рис. 1. Как видно из приведенных данных, наличие кремния в расплаве усиливает раскислительную способность алюминия: незначительно в случае образования соединения $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (ва-

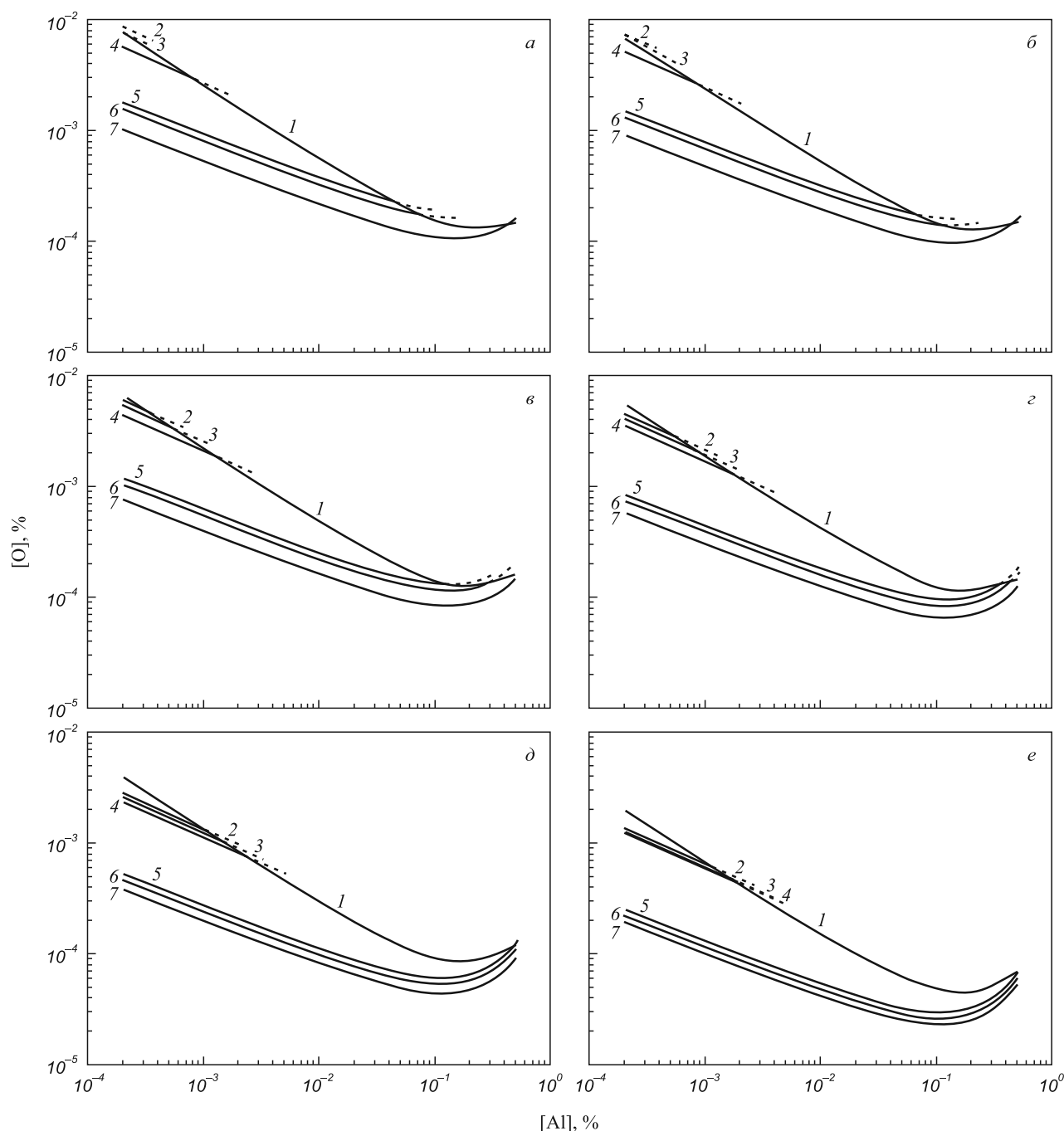


Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода в расплавах Fe (а), Fe – 20 % Co (б), Fe – 40 % Co (в), Fe – 60 % Co (г), Fe – 80 % Co (д) и Co (е) от содержания алюминия и кремния при 1873 К при [Si], %:
1 – 0; 2, 5 – 0,05; 3, 6 – 0,1; 4, 7 – 1,0

риант 1) и существенно в случае образования соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (вариант 2). Кривые растворимости кислорода в случае образования соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (вариант 2) проходят через минимум, положение которого зависит от содержания алюминия в расплаве и не зависит от содержания кремния. Содержания алюминия, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению (10), где x, y, m, n, k и l – коэффициенты в формуле соединения $xR'_m\text{O}_n \cdot yR''_k\text{O}_l$. В случае соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ уравнение (10) примет вид

$$\begin{aligned} [\% \text{Al}]^* &= -\frac{xm}{2,3 \left[xme_{\text{Al}}^{\text{Al}} + yke_{\text{Si}}^{\text{Al}} + (xn + yl)e_{\text{O}}^{\text{Al}} \right]} = \\ &= \frac{2}{2,3 \left[2e_{\text{Al}}^{\text{Al}} + e_{\text{Si}}^{\text{Al}} + 5e_{\text{O}}^{\text{Al}} \right]}. \end{aligned} \quad (10б)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (10а) значения содержаний алюминия в точках минимума и аналогичные данные для расплавов системы Fe–Co–Al [1]:

Co, %	0	20	40	60	80	100
$[\%Al]_{Fe-Co-Al-Si}^*$	0,152	0,142	0,132	0,124	0,116	0,109
$[\%Al]_{Fe-Co-Al}^*$	0,254	0,236	0,221	0,206	0,193	0,181

Содержание алюминия в точках минимума незначительно снижается от железа к кобальту, как и в случае расплавов системы Fe–Co–Al [1]. Дальнейшие присадки алюминия приводят к возрастанию концентрации кислорода. Поскольку в расплавах системы Fe–Co раскислительная способность алюминия и кремния повышается с ростом содержания кобальта в расплаве [1, 2], то кремний усиливает раскислительную способность алюминия тем больше, чем выше содержание кобальта.

При совместном раскислении алюминием и кремнием уравнение (6) примет вид

$$\begin{aligned} & \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(15)} + \lg a_{Al_2O_3} - 2 \lg [\%Al] - 2e_{Al}^{Al} [\%Al] - \right. \\ & \quad \left. - 2e_{Al}^{Si} [\%Si] - 2e_{Al}^O \left(\frac{K_{(15)}}{[\%Al]^2} \right)^{1/3} \right\} = \\ & = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(16)} + \lg a_{SiO_2} - \lg [\%Si] - e_{Si}^{Si} [\%Si] - \right. \\ & \quad \left. - e_{Si}^{Al} [\%Al] - e_{Si}^O \left(\frac{K_{(16)}}{[\%Si]} \right)^{1/2} \right\}. \quad (6a) \end{aligned}$$

Для краевых условий образования соединений $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ при активности Al_2O_3 и SiO_2 , равных единице, используя уравнение (6a), с учетом константы реакций образования соединений $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и пренебрегая в уравнении (6a) членами, содержащими параметры взаимодействия в связи с их малостью, получим:

вариант 1

при $a_{Al_2O_3} = 1$

$$\lg [\%Si] = \lg K_{(16)} - 2/3 \lg K_{(15)} + 4/3 \lg [\%Al] - 0,6; \quad (26)$$

при $a_{SiO_2} = 1$

$$\lg [\%Al] = 1/2 \lg K_{(15)} - 3/4 \lg K_{(16)} + 3/4 \lg [\%Si] - 0,2; \quad (27)$$

вариант 2

при $a_{Al_2O_3} = 1$

$$\lg [\%Si] = \lg K_{(16)} - 2/3 \lg K_{(15)} + 4/3 \lg [\%Al] - 4,05; \quad (28)$$

при $a_{SiO_2} = 1$

$$\lg [\%Al] = 1/2 \lg K_{(15)} - 3/4 \lg K_{(16)} + 3/4 \lg [\%Si] - 2,025. \quad (29)$$

С учетом приведенных в таблице значений констант равновесия реакций (15) и (16) уравнения (26) – (29) примет вид:

вариант 1

Fe

$$\lg [\%Si]_{(Al+Si)} = 3,962 + 4/3 \lg [\%Al];$$

$$\lg [\%Al]_{(Al+Si)} = -3,622 + 3/4 \lg [\%Si];$$

Fe – 20 % Co

$$\lg [\%Si]_{(Al+Si)} = 3,711 + 4/3 \lg [\%Al];$$

$$\lg [\%Al]_{(Al+Si)} = -3,433 + 3/4 \lg [\%Si];$$

Fe – 40 % Co

$$\lg [\%Si]_{(Al+Si)} = 3,352 + 4/3 \lg [\%Al];$$

$$\lg [\%Al]_{(Al+Si)} = -3,164 + 3/4 \lg [\%Si];$$

Fe – 60 % Co

$$\lg [\%Si]_{(Al+Si)} = 2,969 + 4/3 \lg [\%Al];$$

$$\lg [\%Al]_{(Al+Si)} = -2,877 + 3/4 \lg [\%Si];$$

Fe – 80 % Co

$$\lg [\%Si]_{(Al+Si)} = 2,659 + 4/3 \lg [\%Al];$$

$$\lg [\%Al]_{(Al+Si)} = -2,644 + 3/4 \lg [\%Si];$$

Co

$$\lg [\%Si]_{(Al+Si)} = 2,530 + 4/3 \lg [\%Al];$$

$$\lg [\%Al]_{(Al+Si)} = -2,547 + 3/4 \lg [\%Si];$$

вариант 2

Fe

$$\lg [\%Si]_{(Al+Si)} = 0,512 + 4/3 \lg [\%Al];$$

$$\lg [\%Al]_{(Al+Si)} = -5,447 + 3/4 \lg [\%Si];$$

Fe – 20 % Co

$$\lg [\%Si]_{(Al+Si)} = 0,261 + 4/3 \lg [\%Al];$$

$$\lg [\%Al]_{(Al+Si)} = -5,258 + 3/4 \lg [\%Si];$$

Fe – 40 % Co

$$\lg [\%Si]_{(Al+Si)} = -0,098 + 4/3 \lg [\%Al];$$

$$\lg [\%Al]_{(Al+Si)} = -4,989 + 3/4 \lg [\%Si];$$

Fe – 60 % Co

$$\lg [\%Si]_{(Al+Si)} = -0,481 + 4/3 \lg [\%Al];$$

$$\lg [\%Al]_{(Al+Si)} = -4,702 + 3/4 \lg [\%Si];$$

Fe – 80 % Co

$$\lg [\%Si]_{(Al+Si)} = -0,791 + 4/3 \lg [\%Al];$$

$$\lg [\%Al]_{(Al+Si)} = -4,469 + 3/4 \lg [\%Si];$$

Co

$$\lg [\%Si]_{(Al+Si)} = -0,920 + 4/3 \lg [\%Al];$$

$$\lg [\%Al]_{(Al+Si)} = -4,372 + 3/4 \lg [\%Si].$$

Приведенные выше уравнения описывают положения граничных линий, разделяющих области образования Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и SiO_2 (вариант 1) и области образования Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и SiO_2 (вариант 2). На рис. 2 на примере сплава Fe – 40 % Co приведены зависимости положения граничных линий от содержания алюминия и кремния в расплаве при 1873 К.

Выводы. Предложена методика термодинамического анализа процесса комплексного раскисления металлических расплавов. Данная методика позволяет определить влияние более слабого элемента-раскислителя на повышение раскислительной способности более сильного элемента-раскислителя. Кривые растворимости кислорода проходят через минимум. Анализ уравнения зависимости концентрации кислорода в расплаве от содержания элементов-раскислителей на наличие экстремума позволил получить уравнение для определения содержания более сильного элемента-раскислителя, при котором концентрация кислорода будет минимальной.

Проведен термодинамический анализ совместного влияния алюминия и кремния на растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Co. В продуктах реакции раскисления возможно образование как муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), так и кианита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Наличие кремния в расплаве усиливает раскислительную способность алюминия: незначительно в случае образования соединения $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и существенно в случае образования соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Кривые растворимости кислорода в случае образования соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ проходят через минимум, положение которого зависит от содержания алюминия в расплаве и не зависит от содержания кремния. Содержание алюминия в точках минимума незначительно снижается от железа к кобальту, как и в случае расплавов системы Fe–Co–Al. Дальнейшие присадки алюминия приводят к возрастанию концентрации кислорода. Определены области образования соединений Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и SiO_2 от содержания алюминия и кремния в расплаве.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Александров А.А., Дашевский В.Я. // *Металлы*. 2014. № 2. С. 16 – 22.
2. Александров А.А., Дашевский В.Я. // *Металлы*. 2013. № 6. С. 21 – 25.
3. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: *Металлургия*, 1975. – 504 с.
4. Fujisawa T., Suzuki M., Wanibe Yo., Sakao H. // *Tetsu to Hagane*. 1986. Vol. 72. No. 2. P. 46 – 51.
5. Dashevskii V.Ya., Makarova N.N., Grigorovich K.V. et al. // *ISIJ International*. 2005. Vol. 45. No. 1. P. 8 – 11.
6. Беянчиков Л.Н. // *Электрометаллургия*. 2009. № 4. С. 16 – 22.
7. Дашевский В.Я. Физико-химические основы раскисления железоникелевых сплавов. – М.: *Физматлит*, 2011. – 152 с.

© 2014 г. В.Я. Дашевский, А.А. Александров, Л.И. Леонтьев
Поступила 26 марта 2014 г.

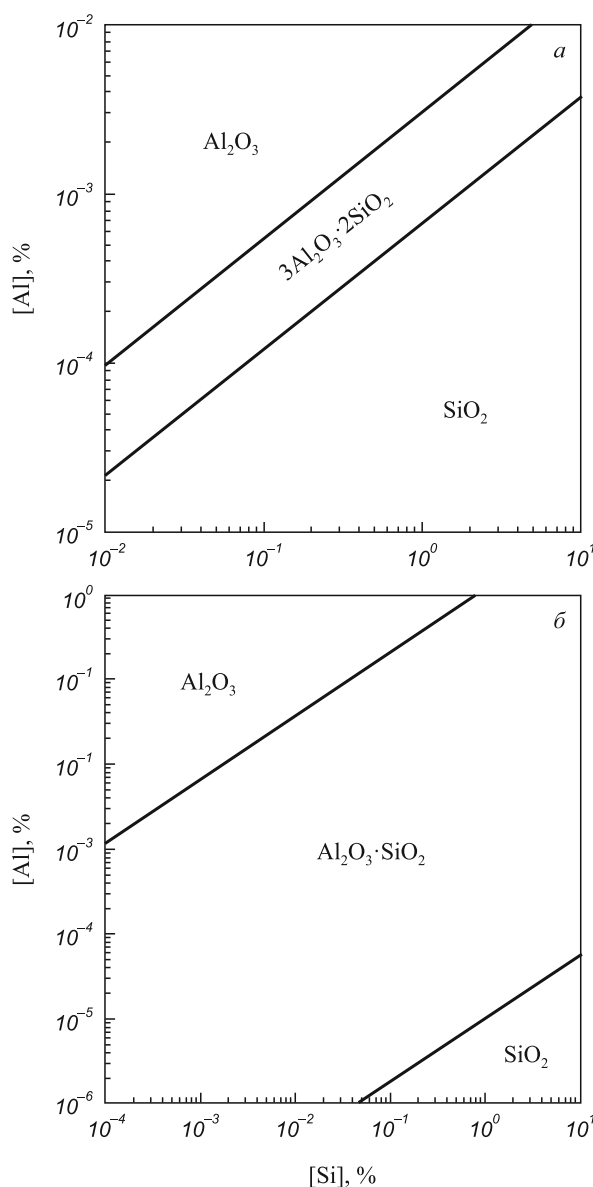


Рис. 2. Зависимость областей образования соединений Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, SiO_2 (а) и Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, SiO_2 (б) от содержания алюминия и кремния в расплаве Fe – 40 % Co при 1873 К

THERMODYNAMICS OF OXYGEN SOLUTIONS AT COMPLEX DEOXIDATION OF THE Fe-Co MELTS

V.Y. Dashevskij, Dr. Eng., Head of the Laboratory
A.A. Aleksandrov, Cand. Eng., Senior Researcher
L.I. Leontiev, RAS Academician, Chief Scientist

Institute of Metallurgy and Materials Science named after Baykov
A.A. (Moscow, Russia)

E-MAIL: vdashev@imet.ac.ru

Abstract. A method for thermodynamic analysis of complex deoxidation process of metallic melts is proposed. This method allows to determine the effect of a weaker element-deoxidizer on increasing deoxidizing ability of a stronger element-deoxidizer. Oxygen solubility curves pass

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. *Jeletrometallurgija*. 2009. № 4. Pp. 16–22.
7. Dashevskij V.Ja. *Fiziko-himicheskie osnovy raskisleniya zhelezonikelevykh 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)

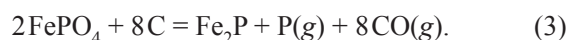
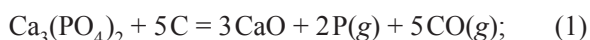
Аннотация. Проведено экспериментальное исследование поведения фосфора в оксидных расплавах системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ с целью определить возможность газовой дефосфорации оксидных расплавов. Для определения факторов, влияющих на степень 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-