

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО–СЕРА

С.В. Лукоянова, Б.И. Леонович, А.Н. Дильдин, Е.Р. Вахитова

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE IRON–SULPHUR SYSTEM

S.V. Lukoyanova, B.I. Leonovich, A.N. Dildin, E.R. Vakhitova

Проведен термодинамический анализ, рассчитан комплекс равновесных фаз и построена диаграмма состояния системы Fe–S.

Ключевые слова: подрешеточная модель, железо, сера, пирротин, фазовое равновесие, диаграмма состояния.

The thermodynamic analysis has been carried out, the complex of equilibrium phases has been calculated and the phase diagram of Fe–S system has been drawn.

Keywords: two-sublattice model, iron, sulfur; pyrrhotite, phase equilibria, phase diagram.

Эффективность процессов, связанных с удалением серы из стали, является актуальной в черной металлургии. При анализе реакций десульфурации жидкого расплава основополагающей является система железо–сера, а также комплекс равновесных фаз, образующихся в этой системе.

При термодинамическом анализе системы Fe–S использована подрешеточная модель М. Хиллберта [1–3]. При этом предполагается квазирегулярная структура жидкого расплава, когда в подрешетках, образованных металлом и серой, имеются вакансии (Va). Так что структуру такого расплава можно отобразить общей формулой (Fe, Va1)(S, Va2).

В рамках этой модели молярная энергия Гиббса может быть представлена уравнением

$$\begin{aligned} \bar{G}_m^{\text{ж}} = & y_{\text{Va1}}y_{\text{Va2}}G_{\text{Va1:Va2}}^{\text{o(ж)}} + y_{\text{Fe}}y_{\text{Va2}}G_{\text{FeVa2}}^{\text{o(ж)}} + y_{\text{Va1}}y_{\text{S}}G_{\text{Va1S}}^{\text{o(ж)}} + \\ & + y_{\text{Fe}}y_{\text{S}}G_{\text{FeS}}^{\text{o(ж)}} + RT(y_{\text{Va1}} \ln y_{\text{Va1}} + y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{Va2}} \ln y_{\text{Va2}} + \\ & + y_{\text{S}} \ln y_{\text{S}}) + y_{\text{Va1}}y_{\text{Fe}}y_{\text{Va2}}L_{\text{Va1Fe}}^{\text{ж(Va2)}} + y_{\text{Va1}}y_{\text{Fe}}y_{\text{S}}L_{\text{Va1FeS}}^{\text{ж(S)}} + \\ & + y_{\text{Va2}}y_{\text{S}}y_{\text{Va1}}L_{\text{Va2S}}^{\text{ж(Va1)}} + y_{\text{Va2}}y_{\text{S}}y_{\text{Fe}}L_{\text{Va2S}}^{\text{ж(Fe)}}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $y_i$  – число мест в подрешетке;  $y_{\text{Fe}} + y_{\text{Va1}} = y_{\text{S}} + y_{\text{Va2}} = 1$ ;  $L_{ij}^k$  – температурно-зависимые параметры модели, значения которых выражаются полиномами Редлиха–Кистера:

$$L_{ij}^{(k)} = L_{ij}^{\text{o}(k)} + L_{ij}^{\text{l}(k)}(x_i - x_j) + L_{ij}^{\text{2}(k)}(x_i - x_j)^2. \quad (2)$$

В данной системе образуется нестехиометрический сульфид железа  $\text{FeS}_x$  (пирротин). В исследовании [3] предполагается, что в области низких содержаний серы концентрация вакансий ( $y_{\text{Va1}}$ ) в жидком железе невелика и ими можно пренебречь. Для сульфидного расплава, наоборот, считается небольшой концентрация  $y_{\text{Va2}}$ . Их концентрация существенно возрастает вблизи области существования пирротина.

Парциальные молярные энергии Гиббса гипотетических компонентов бинарной системы вычисляли по формуле

$$\begin{aligned} \bar{G}_{i:j} = & G_m + \frac{\partial G_m}{\partial y_i} + \frac{\partial G_m}{\partial y_j} - \sum_k y_k \frac{\partial G_m}{\partial y_k} \\ & (k = \text{Fe, Va1, S, Va2}). \end{aligned} \quad (3)$$

Тогда в соответствии с уравнением (1) парциальные молярные энергии Гиббса компонентов расплава, обогащенного железом (верхний индекс (Fe)), будут иметь вид:

$$\begin{aligned} \bar{G}_S^{\text{ж(Fe)}} = & (1 - y_{\text{Fe}})(G_{\text{Va1S}}^{\text{o(ж)}} - G_{\text{Va1Va2}}^{\text{o(ж)}}) + y_{\text{Fe}}(G_{\text{FeS}}^{\text{o(ж)}} - G_{\text{FeVa2}}^{\text{o(ж)}}) + \\ & + RT \ln[(y_{\text{S}} / (1 - y_{\text{S}}))] - y_{\text{Fe}}(1 - y_{\text{Fe}})L_{\text{Va1Fe}}^{\text{o(Va2)}} + \\ & + y_{\text{Fe}}(1 - y_{\text{Fe}})L_{\text{Va1Fe}}^{\text{o(S)}} + (1 - y_{\text{Fe}})(1 - 2y_{\text{S}})L_{\text{Va1S}}^{\text{o(Va2)}} + \\ & + y_{\text{Fe}}(1 - 2y_{\text{S}})L_{\text{Va2S}}^{\text{o(Fe)}} + y_{\text{Fe}}(1 - y_{\text{Fe}})(2y_{\text{Fe}} - 1)L_{\text{Va1Fe}}^{\text{l(Va2)}} + \\ & + y_{\text{Fe}}(1 - y_{\text{Fe}}) \times (1 - 2y_{\text{Fe}})L_{\text{Va1Fe}}^{\text{l(S)}} + (1 - y_{\text{Fe}})[1 - 6y_{\text{S}}(1 - y_{\text{S}})] \times \\ & \times L_{\text{Va1S}}^{\text{l(Va2)}} + y_{\text{Fe}}[1 - 6y_{\text{S}}(1 - y_{\text{S}})]L_{\text{Va2S}}^{\text{l(Fe)}}; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_{\text{Fe:Va2}}^{\text{ж(Fe)}} = & G_{\text{Fe:Va2}}^{\text{o}} + (1 - y_{\text{Fe}})y_{\text{S}}(G_{\text{FeS}}^{\text{o}} - G_{\text{FeVa2}}^{\text{o}} + \\ & + G_{\text{Va1S}}^{\text{o}} + G_{\text{Va1Va2}}^{\text{o}}) + RT \ln[y_{\text{Fe}}(1 - y_{\text{S}})] + \\ & + (1 - y_{\text{Fe}})(1 - y_{\text{S}} - y_{\text{Fe}} + 2y_{\text{Fe}}y_{\text{S}})L_{\text{Va2Fe}}^{\text{o(Va1)}} + \\ & + y_{\text{S}}(1 - y_{\text{Fe}})(1 - 2y_{\text{Fe}})L_{\text{Va1Fe}}^{\text{o(S)}} + y_{\text{S}}(1 - y_{\text{Fe}})(2y_{\text{S}} - 1)L_{\text{Va2S}}^{\text{o(Va1)}} + \\ & + y_{\text{S}}(1 - y_{\text{S}} - y_{\text{Fe}} - 2y_{\text{Fe}}y_{\text{S}})L_{\text{Va2S}}^{\text{o(Fe)}} + y_{\text{S}}[(1 - 3y_{\text{S}} + 2y_{\text{S}}^2) + \\ & + y_{\text{Fe}}(6y_{\text{S}} - 6y_{\text{S}}^2 - 1)]L_{\text{Va2S}}^{\text{l(Fe)}} + y_{\text{S}}(1 - y_{\text{Fe}})(6y_{\text{S}} - 6y_{\text{S}}^2 - 1)L_{\text{Va1S}}^{\text{l(Va2)}} + \\ & + y_{\text{S}}(1 - y_{\text{Fe}})(6y_{\text{Fe}} - 6y_{\text{Fe}}^2 + 1)L_{\text{Va1Fe}}^{\text{l(S)}} + (1 - y_{\text{Fe}})[y_{\text{Fe}}(1 - 2y_{\text{Fe}}) - \\ & - (1 - y_{\text{S}})(6y_{\text{Fe}} - 6y_{\text{Fe}}^2 + 1)]L_{\text{Va1Fe}}^{\text{l(Va2)}}. \end{aligned} \quad (5)$$

В случае расплава, обогащенного железом, содержание серы в подрешетке рассчитывается из соотношения  $y_{\text{S}} = x_{\text{S}} / (1 - x_{\text{S}})$ .

Аналогично были определены парциальные характеристики и расплава, обогащенного серой.

Энергия обмена вакансий ( $\bar{G}_{\text{Va1:Va2}}^{\text{ж}}$ ) в различных подрешетках также рассчитывалась по формуле (3). При этом было получено соотношение:

$$G_{Va2}^{ж} = G_{Va2}^{o(ж)} + y_{Fe}y_S(G_{Va2}^{o(ж)} + G_{FeVa2}^{o(ж)} - G_{Va2}^{o(ж)} - G_{FeS}^{o(ж)}) + RT \ln[(1-y_{Fe})(1-y_S)] + y_{Fe}[(1-y_{Fe})y_S + y_{Fe}(1-y_S)L_{Va2Fe}^{o(Va2)} + y_{Fe}y_S(2y_{Fe}-1)L_{Va2Fe}^{o(S)} + y_S[y_{Fe}(1-y_S) + y_S(1-y_{Fe})]L_{Va2S}^{o(Va2)} + y_Sy_{Fe}(2y_S-1)L_{Va2S}^{o(Fe)} + y_{Fe}[(1-y_{Fe})y_S(1-2y_{Fe}) + (3-4y_{Fe})]L_{Va2S}^{l(Va2)} + y_Sy_{Fe}[6y_{Fe}(1-y_{Fe})-1]L_{Va2S}^{l(S)} + y_S[y_{Fe}(1-y_S)(1-2y_S) + (1-y_{Fe})y_S(3-4y_S)]L_{Va2S}^{l(Va2)} + y_{Fe}y_S(6y_S-6y_S^2-1)L_{Va2S}^{l(Fe)}], \quad (6)$$

где  $G_{Va2}^{ж} - G_{Va2}^{o(ж)} = 0$ .

В случае твердых растворов внедрения при достаточно малых значениях концентрации серы молярная энергия Гиббса и парциальные энергии компонентов раствора могут быть рассчитаны в предположении регулярного раствора [3]:

$$G_m = x_{Fe}G_{FeVa}^o + x_SG_{FeS}^o + RT(x_{Fe} \ln x_{Fe} + x_S \ln x_S) + x_{Fe}x_SL_{FeVa}^o + G_m^{mag}, \quad (7)$$

В этой формуле магнитная составляющая энергии Гиббса определяется формулой

$$G_m^{mag} = RT \ln(\beta + 1) \cdot f(\tau), \quad (8)$$

где  $\beta^{Fe} = 2,22$ ;  $\tau = T / T_c^{Fe}$ ;  $T_c^{Fe} = 1043 \text{ K}$  – температура Кюри железа;

$$f(\tau) = 1 - 0,9053\tau^3 - 6,8 \cdot 10^{-3}\tau^9 - 1,53\tau^{15} \text{ при } \tau < 1;$$

$$f(\tau) = -6,417 \cdot 10^{-2}\tau^{-5} - 2,037 \cdot 10^{-3}\tau^{-15} - 4,278\tau^{-25} \text{ при } \tau < 1.$$

Результаты расчета растворимости серы в твердых и жидких растворах представлены на рис. 1.

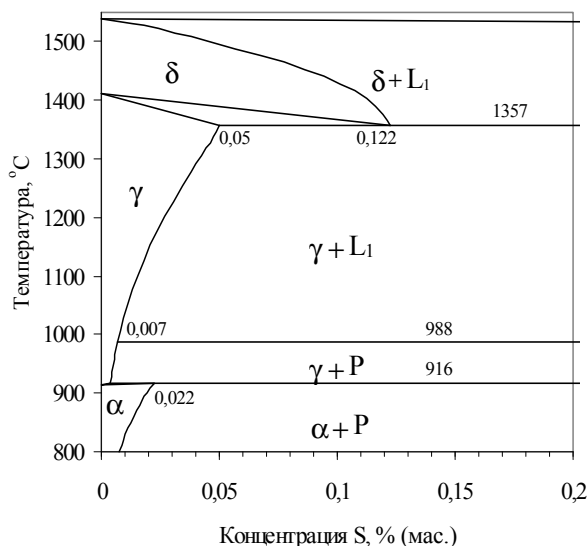


Рис. 1. Растворимость серы в твердых растворах системы Fe–S

Термохимические параметры системы железо–сера [3]

Фаза	Параметр, Дж/моль
Жидкость (Ж)	$G_{FeVa2}^o - G_{Fe}^{o(ГЦК)} = -11274 + 163,878T - 22,03T \ln T + 4,1755 \cdot 10^{-3} T^2$ $G_{VaS}^o - \frac{1}{2} G_{S_2}^{o(раз)} = -65357 + 165,396T - 13,513T \ln T$ $G_{FeS}^o - G_{Fe}^{o(ГЦК)} - \frac{1}{2} G_{S_2}^{o(раз)} = -157578 + 200,119T - 19,252T \ln T$ $L_{Va2Fe}^{o(Va1)} = L_{Va2S}^{o(Va2)} = 100T$ $L_{Va2S}^{o(Fe)} = 31761 - 9,202T$ $L_{Va2S}^{l(Fe)} = 10761 + 0,477T$ $L_{Va2Fe}^{o(S)} = 79779 - 45,139T$ $L_{Va2Fe}^{l(S)} = 57510 - 17,082T$
Пирротин (P)	$G_{FeS}^o - G_{Fe}^{o(ГЦК)} - \frac{1}{2} G_{S_2}^{o(раз)} = -150957 + 15,076T + 5,598T \ln T$ $G_{VaS}^o - \frac{1}{2} G_{S_2}^{o(раз)} = 6433 + 145,376T$ $L_{VaFe}^{(S)} = -126374 - 69,27T$
ГЦК (γ)	$G_S^{o(ГЦК)} - \frac{1}{2} G_{S_2}^{o(раз)} = -30000 + 50T$ $L_{FeS}^{(ГЦК)} = 11442 - 24,855T$
ОЦК (α)	$G_{Fe}^{o(ОЦК)} - G_{Fe}^{o(ГЦК)} = 1462,4 - 8,282T + 1,15T \ln T - 0,00064T^2$ $G_S^{o(ОЦК)} - \frac{1}{2} G_{S_2}^{o(раз)} = -31000 + 50T$ $L_{FeS}^{(ОЦК)} = -27053 - 8,18T$

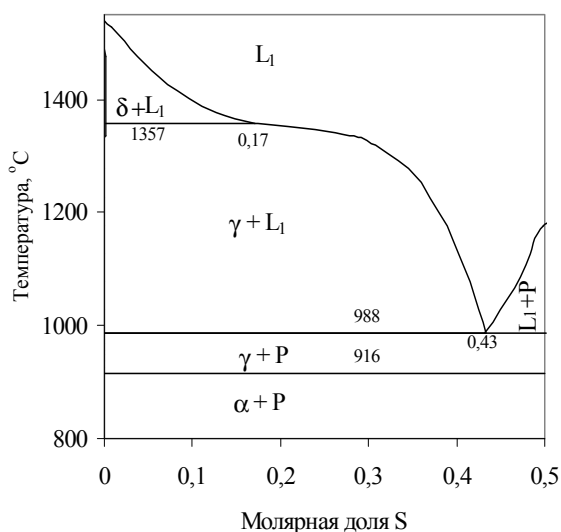


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Fe–FeS

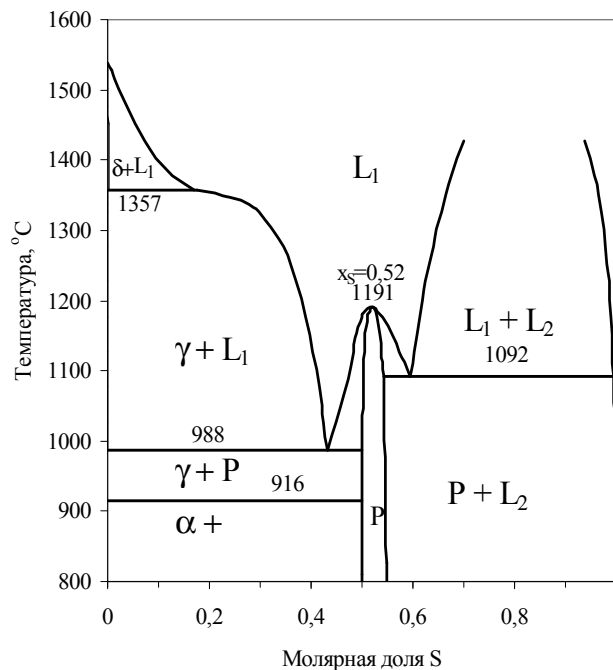


Рис. 3. Диаграмма состояния системы железо–сера

С позиции подрешеточной модели были также рассчитаны термодинамические свойства пирротина (P). При этом парциальные молярные энергии Гиббса представлены уравнениями:

$$\begin{aligned} \bar{G}_S^P &= G_{VaS}^{o(P)} + RT \ln(1 - y_{Fe}) + y_{Fe}^2 L_{VaFe}^{S(P)}, \\ \bar{G}_{Fe}^P &= G_{FeS}^o - G_{VaS}^o + RT \ln[y_{Fe} / (1 - y_{Fe})] - \\ &- (2y_{Fe} - 1) L_{VaFe}^{S(P)}. \end{aligned} \quad (9)$$

Параметры модели определены в соответствии с экспериментальными данными активности серы в пирротине [3]. Термодинамические данные, использованные в расчете, представлены в таблице.

Графическое представление равновесных фаз в полусистеме Fe–S показано на рис. 2. В этом интервале концентраций имеют место два невариантных превращения с участием жидкого расплава: перитектическое (при температуре 1357 °C) и эвтектическое (при 988 °C).

На рис. 3 по результатам расчетов приведена диаграмма состояния системы железо – сера.

Работа выполнена в рамках реализации научной программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 годы)», код проекта – 713 (10909).

#### Литература

- Hillert, M. *The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts* / M. Hillert, L.I. Staffanson // *Acta Chem. Scand.* – 1970. – Vol. 24, № 10. – P. 3618–3626.
- Sundman, B. *The Sublattice Model* / B. Sundman, J. Agren // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1983. – Vol. 19. – P.115–127.
- An Assessment of the Fe–S System Using a Two-Sublattice Model for the Liquid Phase* / A. Fernandez, M. Hillert, B. Jansson and B. Sundman // *Metallurgical Transactions B.* 1981. – Vol. 12B, № 12. – P. 745–754.

Поступила в редакцию 14 марта 2011 г.